

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-194462

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

G03C 7/413

(21)Application number : 09-361249

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1997

(72)Inventor : NOGUCHI ATSUSHI

(54) COLOR DEVELOPER COMPOSITION FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, AND DEVELOPMENT PROCESSING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a concentrated liquid development processing composition for the color photographic sensitive material without causing any precipitation of insoluble matter during its storage in spite of containing a highly concentrated color developing agent and coloring of a processing solution and a processing bath due to air oxidation with the lapse of time and deterioration of photographic performance.

SOLUTION: This color developer composition for color photographic sensitive material has a high concentration and a carbonate salt concentration of 0.5-2 M and an ion ratio of K to Na of 1-4, and a pH of ≥ 12.5 , and one of more kinds of surfactants are contained in this composition, and these surfactants are selected from benzenesulfonic acids, and alkanolamine specified in a specified structure, alkylhydroxyl amine derivatives, and alkylene glycol derivatives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-194462

(43)公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 C 7/413

G 0 3 C 7/413

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 56 頁)

(21)出願番号 特願平9-361249

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 野口 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物及び現像処理方法

(57)【要約】

【課題】 発色現像主薬を高濃度に含有しているにもかかわらず保存中に不溶解物の析出がなく、経時しても空気酸化による処理液や処理剤容器の着色がなく、かつ写真性能の劣化もないカラー写真感光材料用の液体濃厚現像剤組成物を提供する。また、充填された現像剤組成物が長期間にわたって安定に保存されるように収納されたプラスチック容器入り液体濃厚現像剤組成物を提供する。

【解決手段】 炭酸塩の濃度が0.5～2Mの範囲にあり、カリウムイオンのナトリウムイオンに対する比率が1～4の範囲にあり、かつpHが12.5以上である濃厚液剤により構成されたことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物。とりわけベンゼンスルホン酸類、特定構造のアルカノールアミン、アルキルヒドロキシルアミン誘導体、アルキレングリコール系界面活性剤から選ばれる1種以上を含む上記の発色現像剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭酸塩の濃度が 0.5 ～ 2 M の範囲にあり、カリウムイオンのナトリウムイオンに対するモル比率が 1 ～ 4 の範囲にあり、かつ pH が 12.5 以上である 1 パートの濃厚液剤により構成されたことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物。

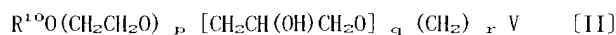
【請求項 2】 アルキル置換してもよいベンゼンスルホン酸又はその塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の発色現像剤組成物。

【請求項 3】 組成物中にさらに下記一般式 [A] の群から選ばれるアルカノールアミンの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発色現像剤組成物。一般式 [A]



(式 [A] 中、m は 0 又は 1、n は 1 ～ 3 の整数であり、R は炭素数が 2 から 4 のヒドロキシ置換アルキレン基、R' は炭素数が 1 ～ 4 のアルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、m が 0 の場合は、R の炭素数が 2 であれば n は 2 であり、R の炭素数が 3 ～ 4 であれば n は 1、2 又は 3 である。また、m が 1 の場合は、R の種類によらず n は 1、2 又は 3 である)。

【請求項 4】 組成物中に下記一般式 [I] で示されるヒドロキシルアミン誘導体の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載の発色現像剤組成物。



(式中、R¹⁰はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルカルボニル基を表し、p 及び q は 0 又は 1 ～ 100 の整数を表す。但し、p + q は 1 以上を表す。r は 0 又は 1 ～ 50 の整数を表す。V は r が 0 の場合、スルホン酸基、リン酸基を表す。また、r が 1 以上の場合は、スルホン酸基、リン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基を表す)。

【請求項 9】 シアンカプラーとしてピロロトリアゾール誘導体を含有しているハロゲン化銀カラー写真感光材料を請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の発色現像剤組成物を用いて現像処理することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法。

【発明の詳細な説明】

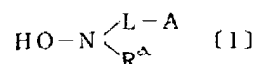
【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理に用いる発色現像剤及びそれを用いる現像処理方法に関するものであり、更に詳しくは、カラー写真感光材料用の取扱性、輸送適性及び保存安定性の高い濃縮現像剤組成物とそれを用いる自動現像機による現像処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にハロゲン化銀写真感光材料の処

【化 1】



(式 [I] 中、L は置換してもよいアルキレン基を表わし、A はカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基、アルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基、アルキル置換してもよいスルファモイル基又は置換してもよいアルキルスルホニル基を表わし、R^a は水素原子又は置換してもよいアルキル基を表わす。また、L と R^a が連結して環を形成してもよい)。

【請求項 5】 組成物中に置換基の炭素数の合計が 1 ～ 8 である N-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の発色現像剤組成物。

【請求項 6】 組成物中に請求項 4 の一般式 [I] で示されるヒドロキシルアミン誘導体の少なくとも 1 種と請求項 5 に記した N-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の発色現像剤組成物。

【請求項 7】 組成物中にアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 に記載の発色現像剤組成物。

【請求項 8】 アニオン界面活性剤が下記一般式 [II] で示されることを特徴とする請求項 7 に記載の発色現像剤組成物。

理、例えばハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理は、一般に基本工程として発色現像工程、脱銀工程及び水洗などの画像安定化工程からなる。発色現像工程では、発色現像主薬と銀塩の反応によって画像状の色素と現像銀が生成する。脱銀工程では、発色現像工程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化(漂白)され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着剤によって感光層から除去される。あるいは、漂白定着液によって一段階で銀塩への酸化とその除去が行われる。画像安定化工程は、生成した画像の長期間にわたる安定性を確保するために画像層の雰囲気調節がなされる工程で、水洗、又は水洗と画像安定浴、或いは水洗に代わる安定浴などのいずれかが行われる。各処理工程は、水洗を除いては 1 種類以上の処理薬品を含んだ水溶液(処理液と呼んでいる)を用いて行われる。各処理液は比較的低濃度であるので、そのまま使用できる状態の処理液を処理薬品メーカーが製造し、現像所へ輸送し、保管することは一般に経済面、保管スペース面、あるいは作業面の観点から不適當である。

【0003】従来、この問題の解決には二通りの方法が行われていた。一つは処理液を構成する処理薬品を処理液構成に応じた比率で混合した粉末薬品混合物を調製し

てそれを包装したいいわゆる固体処理剤の形で現像所へ供給し、現像所でそれを水に溶解して適当な濃度に希釈して処理液として使用する方式であり、もう一つは構成処理薬品を高濃度に溶解して液状濃厚状態にして容器に充填した濃厚液体処理剤の形で現像所へ供給し、現像所でそれを定められた濃度に水などで希釈して処理液として使用する方式である。前者は具体的には米国特許第 2 8 4 3 4 8 4 号、同第 2 8 4 6 3 0 8 号、カナダ特許第 8 3 1、9 2 8 号などに記されており、後者は、カラー現像用濃厚液体処理剤については米国特許第 3 5 7 4 6 1 9 号、同第 3 6 4 7 4 6 1 号、同第 3 8 1 4 6 0 6 号及び公開英国特許明細書第 2 0 1 6 7 2 3 号に記されている。

【0 0 0 4】固体処理剤は、輸送コストや保管スペースの面で有利であるが、現像所における溶解作業、薬剤の粉塵の飛散、混合薬品の組成の均一性などの面では不都合であり、また常温で液体状の薬品は別個の処理剤容器に入れて別包装の粉剤と組み合わせなければならないなどの点で不利である。一方、濃厚液体処理剤は、現像所における溶解作業が省けるという大きな利点があるが、輸送、保管の面における利便性では固体処理剤には及ばない。このように固体処理剤、液体処理剤は、それぞれ一長一短があつて、処理剤容積の減容、廃容器の減量、貯蔵スペースの節約、輸送コストの削減などの経済的、環境的側面と処理液調製作業の省力化などの作業面の簡易性、安全性の側面のいずれにおいても優れている処理剤は得られていない。

【0 0 0 5】しかしながら、カラー処理剤に関しては、処理液調製作業の省力化などの作業面の簡易性、安全性の側面から液体処理剤の利便性が特に重視されており、とりわけ、現像処理の生産性や取り扱い性が重要なので濃厚液体処理剤の方が有利である。そのため液体処理剤が選択されるとともに、その弱点の解決のために液体処理剤に固体処理剤なみのコンパクトさが望まれ、現像剤組成物の濃度を一層高くすることが要望されている。しかし、液体濃厚処理剤が、安定に保存され、使用に際して支障がないためには基本的には飽和溶解度以下の均一溶液であるべきであるとされ、更なる減容濃厚化の余地はきわめて乏しい状況にある。

【0 0 0 6】液体濃厚処理剤では、例えばイタリー特許第 4 2 7 9 6 7 号、米国特許第 2 7 3 5 7 7 4 号などに黑白現像処理液のペースト化が古くから知られている。また、カラー現像剤においてもペースト化は濃厚化やその他の色々の目的から行われてきた。米国特許第 2 7 8 4 0 8 6 号では、粘性付与剤つまり増粘剤としてアルギン酸誘導体を用いてペースト化を試みている。また、日本公表特許公報昭 5 7 - 5 0 0 4 8 5 号には、カラー用濃厚液体現像剤のペースト化技術が開示されている。しかし、液体処理剤をペースト化することは、処理薬品の溶解度を増して濃縮度を高めるものではなく、析出を遅

くするだけ、あるいは析出が始まっても不溶解物の凝集固化が遅くなって耐用期間が多少延びるという効果はあつても減容化の本質的な解決にならず、液体処理剤の利点が発揮されない。

【0 0 0 7】カラー写真感光材料用の液体現像剤は、発色現像剤、漂白剤及び定着剤又は漂白定着剤、安定液剤などから構成されている。それらの処理剤の中で発色現像剤は、*p*-フェニレンジアミン誘導体を現像主薬として含んでおり、この主薬は溶解性が比較的低いので、濃厚化の制約が大きい。それに加えて現像主薬が空気酸化を受け易いために処理剤の保管中の経時劣化が進行し、空気酸化された現像主薬がタール状となって容器の器壁に付着し、使用できなくなる。このように濃厚液体現像剤は、溶解度の制約から発色現像主薬の析出、処理剤の保存中の発色現像主薬の空気酸化による液の着色、それに伴う容器の着色や現像処理される感光材料の汚染という問題点を持っている。

【0 0 0 8】発色現像主薬の沈殿析出防止に関しては、特開平 6 - 1 9 4 7 9 7 号、同 7 - 0 4 3 8 7 3 号、同 7 - 0 4 3 8 7 4 号、同 7 - 0 4 3 8 7 5 号、同 7 - 1 1 4 1 6 3 号、同 7 - 2 3 9 5 4 1 号、同 7 - 3 1 1 4 5 3 号に N、N-ジ置換アニリン誘導体を添加する方法、この化合物とアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸類、陰イオン界面活性剤、芳香族スルホン酸類、パラトルエンスルホン酸やアルカノールアミン類の添加などを組み合わせて添加する方法などが開示されている。それらの沈殿防止効果は認められるが、実質的な問題解決にはなお不十分である。

【0 0 0 9】一方、発色現像液の空気酸化を防止するためには、従来から保恒剤として用いられているヒドロキシルアミン塩よりも一層有効な保恒剤の開発が進められてきている。特開平 4 - 4 4 3 号、同 2 - 6 4 6 3 2 号、同 2 - 5 0 1 5 7 号には、保恒効果の大きいジアルキルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアルキルヒドラジン類が開示されている。これらによる進歩はあるものの、なお一層の保恒性の向上が望まれている。以上のように濃厚液体状の現像剤組成物中の発色現像主薬の析出防止つまり溶解度の向上と組成物の保存安定性は、強く望まれている課題であるが、十分に要請に応えられる手段が見いだされていない状況にある。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、発色現像主薬を高濃度に含有しているにもかかわらず保存中に不溶解物の析出がなく、経時しても空気酸化による処理液や処理剤容器の着色がなく、かつ写真性能の劣化もないカラー写真感光材料用の液体濃厚現像剤組成物を提供することである。本発明の第 2 の目的は、充填された現像剤組成物が長期間にわたって安定に保存されるように収納されたプラスチック容器入り液体濃厚現像剤組成物を提供することである。本発明の第 3 の目的

は、上記のプラスチック容器入り液体濃厚現像剤組成物を用いた操作が簡単でかつ品質を安定に維持できるカラー現像処理方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対して鋭意検討を重ねた結果、液体現像剤組成物の塩濃度、陽イオン組成及びpHが特定の範囲内にあると、発色現像主薬の溶解度が向上し、沈殿析出が防止されることを見だし、この発見に基づいてさらに発色現像主薬が安定に存在する組成領域について研究を進めて本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、以下の発色現像用液体濃厚処理剤組成物によって達せられる。

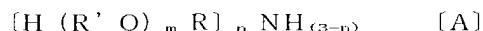
【0012】1. 炭酸塩の濃度が0.5～2Mの範囲にあり、カリウムイオンのナトリウムイオンに対するモル比率(K/Na比)が1～4の範囲にあり、かつpHが12.5以上である1パートの濃厚液剤により構成されたことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物。

【0013】2. アルキル置換してもよいベンゼンスルホン酸又はその塩を含有することを特徴とする上記1に

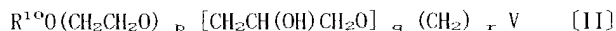
記載の発色現像剤組成物。

【0014】3. 組成物中にさらに下記一般式〔A〕の群から選ばれるアルカノールアミンの少なくとも一つを含むことを特徴とする上記1又は2に記載の発色現像剤組成物。

【0015】



一般式〔A〕において、mは0又は1、nは1～3の整数であり、Rは炭素数が2から4のヒドロキシ置換アルキレン基、R'は炭素数が1～4のアルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、mが0の場合は、Rの炭素数が2であればnは2であり、Rの炭素数が3～4であればnは1、2又は3である。ま



一般式〔II〕において、R¹⁰はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルカルボニル基を表し、p及びqは0又は1～100の整数を表す。但し、p+qは1以上を表す。rは0又は1～50の整数を表す。Vはrが0の場合、スルホン酸基、リン酸基を表す。また、rが1以上の場合、スルホン酸基、リン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基を表す。

【0023】9. シアンカプラーとしてピロロトリアゾール誘導体を含有しているハロゲン化銀カラー写真感光材料を上記1～8のいずれかに記載の発色現像剤組成物を用いて発色現像処理を行うことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法。

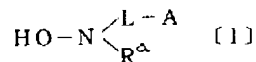
【0024】上記1～8のいずれかに記載した発色現像剤組成物は、既知の任意のハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法に広く適用できるが、好ましい態様としては、自動洗浄機構を有する自動現像機に装着して

た、mが1の場合は、Rの種類によらずnは1、2又は3である。

【0016】4. 組成物中に下記一般式〔I〕で示されるヒドロキシルアミン誘導体を含有することを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の発色現像剤組成物。

【0017】

【化2】



【0018】一般式〔I〕において、Lは置換してもよいアルキレン基を表わし、Aはカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基、アルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基、アルキル置換してもよいスルファモイル基又は置換してもよいアルキルスルホニル基を表わし、R^aは水素原子又は置換してもよいアルキル基を表わす。また、LとR^aが連結して環を形成してもよい。

【0019】5. 組成物中に置換基の炭素数の合計が1～8であるN-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩の少なくとも1種を含有することを特徴とする上記1～4に記載の発色現像剤組成物。

【0020】6. 組成物中に上記4の一般式〔I〕で示されるヒドロキシルアミン誘導体の少なくとも1種と上記5に記したN-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩の少なくとも1種とを含有することを特徴とする上記1～5に記載の発色現像剤組成物。

【0021】7. 組成物中にアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする上記1～6に記載の発色現像剤組成物。

【0022】8. アニオン界面活性剤が下記一般式〔I〕で示されることを特徴とする上記7に記載の発色現像剤組成物。

使用する現像処理方法への適用が挙げられる。

【0025】とりわけ、自動現像機に発色現像剤組成物を充填した容器を装着し、該容器の内容物を現像補充槽中へ注入したのち、容器内を一定量の水で洗浄するとともに、洗浄に用いた水を補充槽内に導入して補充液の調製用水として使用し、得られた補充液を用いて現像処理を行うハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法は、本発明の長所を発揮する態様であり、その詳細はのちに記述する。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、カラー写真感光材料用の液体濃厚現像剤組成物の構成に関して、(1)炭酸塩の濃度の合計が0.5～2Mの範囲で(2)カリウムイオンのナトリウムイオンに対するモル比率が1～4の範囲にあり、(3)pHが12.5以上(その上限は実質的

に 14) であるときに発色現像主薬の溶解度が増加して沈殿析出が防止され安定に保つことが可能な事実に基づいている。発色現像液の一般的な pH 領域例えば pH 10 ~ 11 の領域では、炭酸塩の濃度の合計が 0.5 M を超えると、通常塩類効果によって発色現像主薬の溶解度の限界を超えて沈殿析出がおこる。また、多くの場合同時に現像液が着色し、それが現像処理される感光材料を汚染することもある。しかしながら、本発明の pH と陽イオン組成のもとでは、炭酸塩濃度が 0.5 M を超えても沈殿析出は起こらず、0.5 ~ 2 M の範囲にわたって

発色現像主薬を安定な状態で高濃度に溶解させることができ、かつ現像液の着色もないことが見出された。しかし、この pH と陽イオン組成でも、炭酸塩の濃度が 2 M よりも高くなると発色現像主薬の着色と沈殿析出が起こりやすくなる。これは、塩類効果によるものと推定できることである。

【0027】炭酸塩の濃度が上記の規定範囲内にあってもカリウムイオンとナトリウムイオンの存在比率が上記の範囲つまりカリウムイオンがナトリウムイオンと等モル濃度から 4 倍までの濃度範囲を高い方又は低い方のい

ずれに外れても、発色現像主薬の着色又は沈殿析出あるいはその両方が起こりやすくなる。カリウムイオンが多いと水和水が減少して現像主薬を溶解させる自由な水分子が増加するという一般的な認識からはカリウムイオンが多いほど溶解度が増加するということは理解できるが、カリウムイオン濃度がナトリウムイオン濃度の 4 倍を超えると却って現像液の着色や現像主薬の析出が起こりやすいことは意外なことである。したがって、炭酸塩濃度だけでなく、カリウムイオンとナトリウムイオンの比率も上記の範囲内に設定することが現像剤組成物の経

時による組成物やその容器の着色、及びその着色物の感光材料への付着による汚染も防止あるいは軽減に有効である。カリウムイオン濃度がナトリウムイオン濃度の 4 倍を超えると析出も起こるが、組成物や容器の着色も起こる。また、カリウムイオン濃度がナトリウムイオン濃度より低い場合には析出が起こる。

【0028】上記した発色現像主薬の溶解度の高い条件の範囲は、炭酸塩濃度、陽イオンの組成比の範囲のほか、pH も 12.5 以上の場合であって、例えば通常現像処理が行われる場合のカラー現像液にとってもっとも

一般的な pH である 10.05 では、一般的な認識通りカリウムイオンが多いほど溶解度が増加する。またこの pH が保たれる限り炭酸塩濃度が低い方が発色現像主薬濃度を高くすることができる。しかし、pH がこのような従来レベルであると、炭酸塩の濃度や陽イオン組成比を変えても本発明で得られるような高濃度に発色現像主薬を含有させることはできない。したがって、上記した組成条件は現像剤組成物中の発色現像主薬を高濃度化して組成物容積を減少させるのに不可欠の範囲である。

【0029】本発明において、アルキル置換してもよい

ベンゼンスルホン酸又はその塩を現像剤組成物に添加することによって高濃度の発色現像主薬を一層安定に保つことができる。とくに、前記のカリウムイオン・ナトリウムイオンのモル比率の選択の場合と同様、現像剤組成物の経時による組成物やその容器の着色、及びその着色物の感光材料への付着による汚染を防止あるいは軽減できる。ここで「アルキル置換してもよい」とは、ベンゼンスルホン酸又はアルキル置換されたベンゼンスルホン酸もしくはこれらの塩をいう。また、アルキル基、スルホン酸基以外の置換基を有しないことが好ましい。ベンゼン環への好ましい置換基は、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基など炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基で置換基の数は 1 ~ 3 個である。特に好ましいベンゼンスルホン酸は p-トルエンスルホン酸である。また、これらのベンゼンスルホン酸類は、ナトリウム塩又はカリウム塩であってもよい。これらのベンゼンスルホン酸類の添加量は、現像剤組成物 1 リットル当たり 0.02 ~ 3 モルであり、好ましくは 0.05 ~ 2 モル、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 モルである。

【0030】上記のベンゼンスルホン酸類によって現像剤組成物の安定性は向上するが、アルカノールアミン類を添加することによっても本発明の現像剤組成物の安定性は同様に向上する。ベンゼンスルホン酸類の添加がおもに現像剤の着色防止に効果があるのに対してアルカノールアミン類の添加は、沈殿析出と着色の両方を抑止する効果がある。したがって、アルカノールアミン類は、単独で添加しても、ベンゼンスルホン酸類を加えたうえにさらに添加してもよい。効果のあるアルカノールアミン類は、一般式 (A) において m は 0 又は 1、n は 1 ~ 3 であり、R は炭素原子数が 2 から 4 の直鎖又は分岐のヒドロキシ置換アルキレン基、R' は炭素原子数が 1 ~ 4 の直鎖又は分岐アルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、m が 0 の場合は、R の炭素原子数 2 であれば n は 2 であり、R の炭素原子数が 3 ~ 4 であれば n は 1、2 又は 3 である。また、m が 1 の場合は、R の種類によらず n は 1、2 又は 3 である。

【0031】その中でも特に有効なアルカノールアミン類を以下に示す。

- A-1 トリイソプロパノールアミン、
 - A-2 ジイソプロパノールアミン、
 - A-3 モノイソプロパノールアミン、
 - A-4 ジエタノールアミン、
 - A-5 2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン、
 - A-6 ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン、
 - A-7 ジ(4-ブタノール)アミン、
- とりわけ有効なアルカノールアミンは、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミンである。本発明の目的に対して有効なアルカノールアミン類は、親水性基と疎水性基との適当な balan

スがあるようで、アルキル部分が過大となつて疎水性が増加しても逆に親水性部分が過大でも効果が少ない。たとえば、従来公知の現像液添加用の有機溶剤であるトリエタノールアミンは、本発明の目的には効果が認められない。

【0032】上記のアルカノールアミン類の添加量は、処理剤組成物1リットル当たり0.02～3モルであり、好ましくは0.05～2モル、さらに好ましくは0.1～1モルである。

【0033】本発明においては、上記した塩類濃度、陽イオン組成比、pH領域においてさらに一般式〔I〕で示されるヒドロキシルアミン誘導体を添加すると、現像剤組成物の安定性が増大して組成物の着色、容器の着色及び感光材料の汚染を軽減できる。一般式〔I〕の化合物について説明する。式〔I〕中、Lは炭素数1～10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキレン基を表わし、その中で炭素数1～5のものが好ましい。具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、n-プロピレン、i-プロピレンが好ましい例として挙げられる。置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基、アルキル（好ましくは炭素数1～5）置換してもよいアミノ基を表わし、その中でカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシル基が好ましい例として挙げられる。

【0034】Aはカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基、アルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基、アルキル置換してもよいスルファモイル基、置換してもよいアルキルスルホニル基を表わし、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ホスホノ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基が好ましい例として挙げられる。上記の各基がアルキル置換基を有する場合、その好ましいアルキル基は、炭素数1～5であり、中でもメチル基及びエチル基が好ましい。Aがアンモニオ基を表す場合、一般式〔I〕の化合物は、アンモニオ基の対イオンとして硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、塩素イオン、亜硫酸イオンなどを伴ってもよい。また、L及びAがカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基などの酸根を有する置換基を伴う場合は、その酸根の水素は、アルカリ金属原子、アンモニウム原子団と置き代わってもよい。—L—Aの例

として、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい例として挙げることができ、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基が特に好ましい例として挙げることができる。

【0035】R^aは水素原子、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキル基を表わし、炭素数1～5が好ましい。置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸残基、ヒドロキシル基、アルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基、アルキル置換してもよいスルファモイル基、置換してもよいアルキルスルホニル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキル置換してもよいアミノ基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。これらの置換基に含まれるあるいはさらに置換したアルキル基は、炭素数1～5であり、とくに1～3が好ましい。置換基は二つ以上あってもよい。中でも好ましいR^aとして水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基を挙げることができる。

【0036】LとR^aが連結して環を形成してもよい。LとR^aが環形成する場合は、LとR^aが直接環形成してAを置換基として有するか、あるいはAがアルキル置換してもよいアミノ基を表わし、該アミノ基の窒素原子を介してLとR^aが環形成（例えばピペラジン環形成）することもできる。特に好ましいヒドロキシルアミン誘導体は、総炭素数が1～8のモノ-又はジ-アルキルヒドロキシルアミンである。次に一般式〔I〕の具体的な化合物を記すが、これらに限られるものではない。

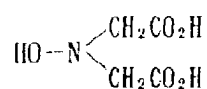
【0037】

【化3】

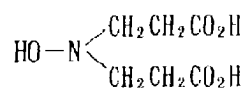
11

12

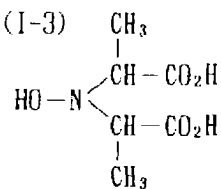
(I-1)



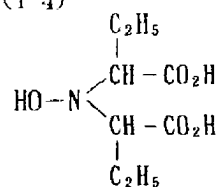
(I-2)



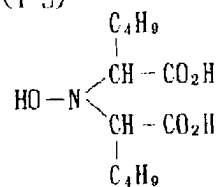
(I-3)



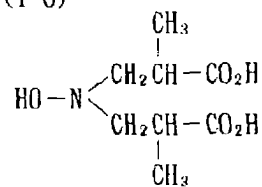
(I-4)



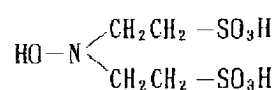
(I-5)



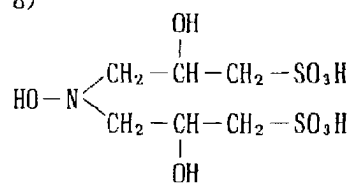
(I-6)



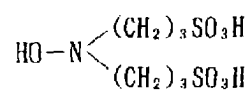
(I-7)



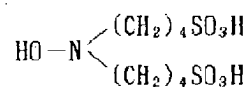
(I-8)



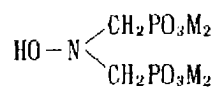
(I-9)



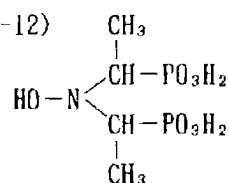
(I-10)



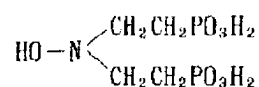
(I-11)



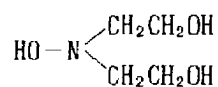
(I-12)



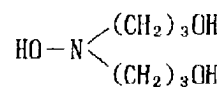
(I-13)



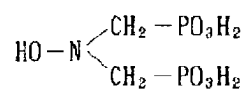
(I-14)



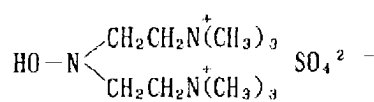
(I-15)



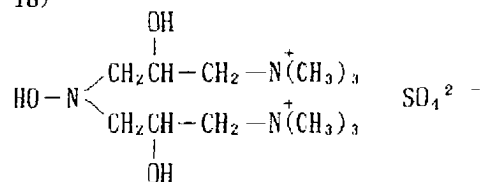
(I-16)



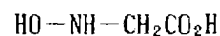
(I-17)



(I-18)



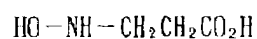
(I-19)



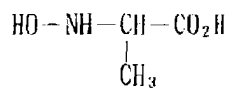
13

14

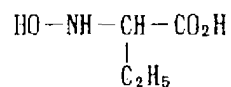
(I-20)



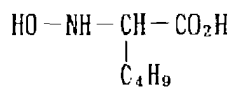
(I-21)



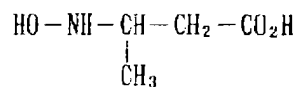
(I-22)



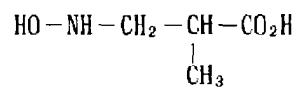
(I-23)



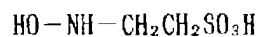
(I-24)



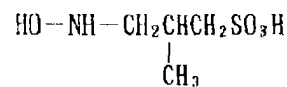
(I-25)



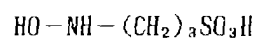
(I-26)



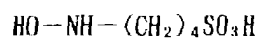
(I-27)



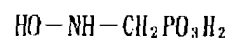
(I-28)



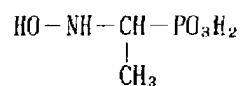
(I-29)



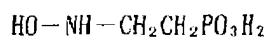
(I-30)



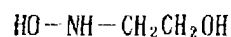
(I-31)



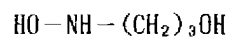
(I-32)



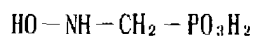
(I-33)



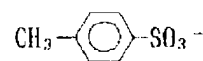
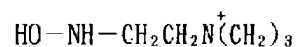
(I-34)



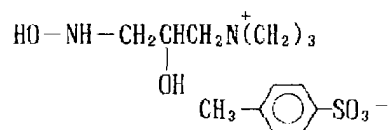
(I-35)



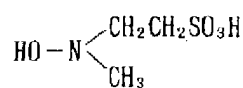
(I-36)



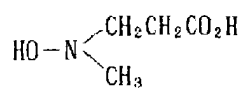
(I-37)



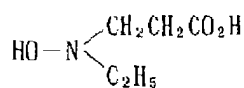
(I-38)



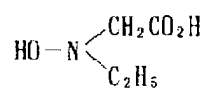
(I-39)



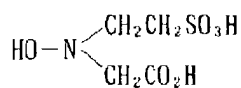
(I-40)



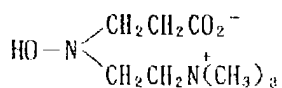
(I-41)



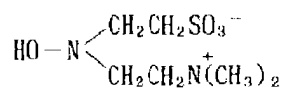
(I-42)



(I-43)



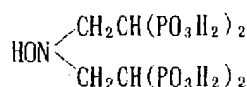
(I-44)



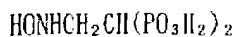
15

16

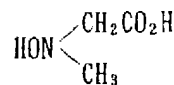
(I-45)



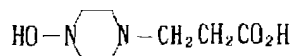
(I-46)



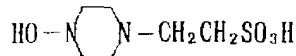
(I-47)



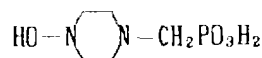
(I-48)



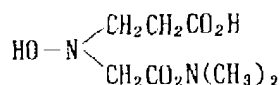
(I-49)



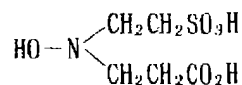
(I-50)



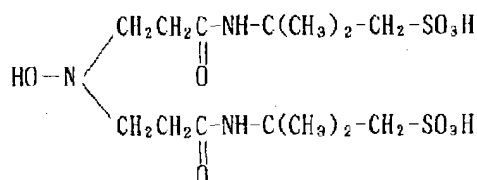
(I-51)



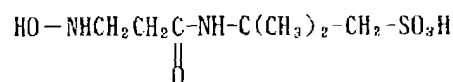
(I-52)



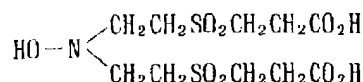
(I-53)



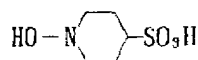
(I-54)



(I-55)



(I-56)



【0040】一般式〔I〕で表わされる化合物は、市販されているヒドロキシルアミン類をアルキル化反応（求核置換反応、付加反応、マンニッヒ反応等）することにより合成することができる。西ドイツ特許1159634号公報、「インオルガニカ・ケミカ・アクタ」(Inorganica Chimica Acta)、93、(1984) 101-108、などの合成法に準じて合成できる。また、より具体的な化合物についての合成法は、特開平3-266837に記載されている。

【0041】本発明において、置換基の炭素数が1~8のN-アルキルヒドロキシルアミンを添加することは、現像組成物の経時着色を防止する上で極めて効果が大きく、したがってこのヒドロキシルアミン誘導体の添加によって現像組成物を容器に充填した形態での保存ライフも使用を開始して補充槽での貯留期間中や現像タンクに入れて現像処理を行っている間の安定性も向上する。モノアルキル置換、ジアルキル置換のいずれのヒドロキシルアミンも効果がある。炭素数の合計が8を超えると溶解性が減少して効果が低下する。好ましいN-置換アルキル基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル

基、t-ペンチル基、n-オクチル基、t-オクチル基である。好ましいN-アルキルヒドロキシルアミンは、ジエチルヒドロキシルアミン、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジイソプロピルヒドロキシルアミン、ジ-n-プロピルヒドロキシルアミン、t-ペンチルヒドロキシルアミンである。

【0042】上記の置換基の炭素数が1~8のN-アルキルヒドロキシルアミンは単独で添加してもよいが、上記した一般式〔I〕で表わされるヒドロキシルアミン誘導体と併用するとさらに効果が大きい。一般式〔I〕の化合物は、組成物の着色の防止にも効果があるが、写真性の安定性に効果が大きい。併用した場合にはそれぞれ単独でその添加量を増量して使用した場合よりも、着色防止効果と写真性の安定化効果の両方において一層効果が大きくなる。

【0043】本発明の現像剤組成物への一般式〔I〕のヒドロキシルアミン誘導体及びN-アルキルヒドロキシルアミンの添加量は、濃縮度によって異なるが、いずれも現像剤組成物1リットル当たり0.2g~100g、好ましくは0.5g~20gである。両者を併用した場

合の添加量は、単独で使用する場合よりも少なくてもよいが、使用範囲は、上述の範囲である。一般式〔I〕で示されるヒドロキシルアミン類と置換基の炭素数が1～8のN-アルキルヒドロキシルアミン類を併用する場合には、前者を多量に存在させるのがよく、その添加量の割合は、モル比で5～100、好ましくは10～30である。

【0044】本発明の現像剤組成物は、上記に加えてさらに界面活性剤を含有させることによって一層発色現像主薬の溶解度を高めることができ、したがって、空気参加に対する安定性、タール状の着色物の生成の抑止効果を高めることができる。公知のアニオン界面活性剤の多くがこのような効果を有するが、とりわけ前記一般式

〔II〕に示すようなアルキレンオキシド基の繰り返し構造を含んだアニオン界面活性剤がとくに有効である。

【0045】前記一般式〔II〕において、 R^{10} のアルキル基は、炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基であり、好ましい単素数は3～12である。とくに好ましいアルキル基は、直鎖又は分岐したブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基及びドデシル基である。 R^{10} がアルケニル基を表す場合は、直鎖でも分岐していてもよく、炭素数1～20であり、好ましい単素数は3～16である。とくに好ましいアルケニル基は、アリル基、ペンテニル基、ヘキセニル基である。R

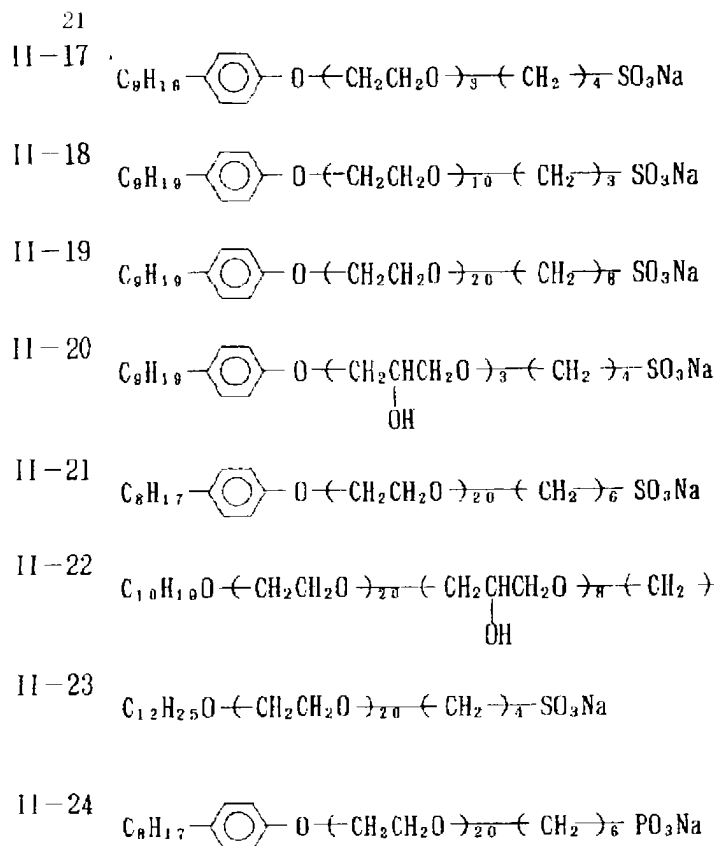
10 がアリール基を表す場合は、フェニル基及び置換フェニル基であり、置換基は、1～3個、好ましくは1～2個、より好ましくは1個の炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基であり、好ましい単素数は、3～12個である。とくに好ましいアリール基は、4-ノニルフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-ドデシルフェニル基、2,5-ジ-*t*-アミルフェニル基、2,5-ジ-*t*-オクチルフェニル基である。 R^{10} がアルキルカルボニル基を表す場合、好ましいアルキルカルボニル基は、そのアルキル基の単素数が4～16が好ましく、とくにオクチルカルボニル基、ノニルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、アミルカルボニル基が好ましい。 p と q の和は1以上であり、 r は0又は1～50の整数を表す。 V は r が0の場合、スルホン酸基、リン酸基を表す。また、 r が1以上の場合、スルホン酸基、リン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基を表す。 R^{10} がアリール基の場合が特に好ましく、又、 $p+q$ が2～30の範囲が最も好ましい。また、 r は0～10が最も好ましい。

【0046】一般式〔II〕で示されるアニオン界面活性剤の具体例を以下に示すが、本発明に用いることができるアニオン界面活性剤はこれに限定されない。

【0047】

【化6】

- II-1 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_8-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-2 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{14}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OPO}_3\text{Na}$
- II-3 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_{10}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OPO}_3\text{Na}$
- II-4 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{10}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OPO}_3\text{Na}$
- II-5 $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-6 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OPO}_3$
- II-7 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{10}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-8 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-9 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-10 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}}_8-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-11 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}}_8-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OPO}_3\text{Na}$
- II-12 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{10}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-13 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-14 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{20}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}}_8-\left(\text{CH}_2\right)_8-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-15 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_8-\left(\text{CH}_2\right)_{10}-\text{OSO}_3\text{Na}$
- II-16 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{14}-\left(\text{CH}_2\right)_{12}-\text{OPO}_3\text{Na}$



22

【0049】これらの化合物を、水洗水や安定浴に添加する量は、大略0.002g～1.0g/リットル、好ましくは0.005g～0.2g/リットル程度である。これらの化合物は市販品にて容易に入手可能である。

【0050】本発明の濃厚現像剤組成物は、特別に高度に濃厚化されていることがその組成的特徴であり、また濃厚化の制約を克服したことがその技術的特徴であることはすでに説明した。その濃厚化の度合いは実際の使用状態の液つまり現像補充液あるいは母液（タンク液）に対する濃縮倍率が1.5～10倍の程度であり、好ましくは2乃至8倍、さらに好ましくは3～5倍である。

【0051】本発明の濃厚現像剤組成物は、使用液に含まれる全成分を一つの組成物に含ませた形態すなわちいわゆる一剤構成である。一般に構成成分同士を長期間接触させておくことが望ましくないなどのため、構成成分を2つ以上の液剤に分離して2剤あるいは3剤構成の現像剤組成物とすることが多い（通常国際規格 ISO 5989の呼称に従って、1、2、3パート構成などと呼んでいる）。1パート構成とすることは、使用上の簡便性のために実用価値が高いが、技術的な難度も高い。本発明は、これを解決して1パート構成でしかも高濃度の現像剤組成物を実現させたものである。

【0052】1パート構成の現像剤組成物は、水で希釈して現像補充液あるいは現像液にするが、pHについては、水で希釈するだけで目的のpHが得られず、アルカリ剤の添加によってpHを調節することもある。この場合も、アルカリ剤が別のパーツとして構成されていない限り、1パート構成と呼んでいる。

【0053】次に本発明の濃厚液体現像剤の容器について述べる。本発明では、現像剤をポリエチレン容器に収納して供給できることが特徴であり、利点である。通常液体現像剤組成物は、それに適した容器に入れた形態で輸送され、貯蔵され、使用される。現像剤容器の材質についての第1の必要条件は、現像剤組成物に対して不活性で十分に安定でなければならないこと（要件1）はいうまでもない。これと並んで重要な必要条件は、現像剤組成物の製造から使用までの期間にわたって空気酸化が起こらない十分の酸素バリアー性であり（要件2）、さらに付加したい望ましい条件は、廃容器のリサイクル適性を具備していること（要件3）である。また、濃厚液体現像処理剤は、保管中にpHが低下すると現像活性を低下させてしまうので、空気中の二酸化炭素の接触は避けるのがよい。そのため容器の材質は上記酸素バリアー性ととも二酸化炭素が器壁を透過しにくいものでなければならない（要件4）。要件2を満たす材料の多くは、要件4をも満たしている。

【0054】要件2及び要件4の観点から、現像剤組成物を酸素及び炭酸ガスバリアー性容器に充填して保存、保管、輸送するのが有効である。現像剤組成物の実用的な耐用期間から容器の材料と厚みは、常温、常圧の空気中において、単位面積当たり単位時間の空気透過速度が $2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{atm}$ 以下、好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{atm}$ 以下となるように設計することが望まれる。一方、要件4の観点から、器壁の二酸化炭素に対する透過速度は、 $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{atm}$ 以下の材

料で構成された容器が望ましいとされてきた。そのため材料面の制約は大きかった。

【0055】気体非透過性という点から、液体現像処理剤の実用当初はガラスビンに収納して密閉状態で供給することが多かった。しかしながら、重量が大きいことや破損しやすいことなどの欠点もあるので、最近ではガスバリア性の高いプラスチックとアルカリ性の現像剤に対して安定なプラスチック類との積層材料によって作られたボトルが一般的に使用されるようになってきている。この公知の複合プラスチック材料は、空気を効果的に遮断して空気（酸素）酸化を防止して液体現像剤の保存安定性を高くしているが、複合材料であるためにその再生使用は困難で使用ごとに廃棄されており、環境負荷を大きくしていることが難点である。本発明の発色現像剤組成物は、すでに述べたように空気酸化を受けにくい利点を有しているので、このような複合材料容器を使用しなくても実用的な保存安定性が得られることが判明した。本発明に適したプラスチック容器の材料は、空気透過速度が上記の値より 10 倍高くてもよく、許容レベルがこのようであれば単品プラスチックでも上記の要件 2 及び要件 4 を満たすものがあり、選択の対象となる。単品とすることで要件 3 を容易に満たすことが出来ることが本発明の特徴的利点である。とりわけ大きな利点は、リサイクルが容易であるのに従来空気バリア性が不十分のため使用できなかったポリエチレンが、本発明の液体現像剤では、容器として実用可能な保護性を持っていることである。

【0056】本発明の発色現像剤用として好ましい容器材料は、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ABS 樹脂、エポキシ樹脂、ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、PVA、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルチデン、ポリオレフィン樹脂であり、その中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂を単一素材として構成された容器が好ましい。その中でも、ポリエチレンが好ましく、ポリエチレンのなかでも高密度型、いわゆる HDPE が容器材料として好ましい。

【0057】本発明の濃厚液体現像材組成物の容器に用いるポリエチレンは、カーボンブラックやチタンホワイトなどアルカリ性現像組成物に悪影響しない顔料、炭酸カルシウム、ポリエチレンに相溶性のある可塑剤などを必要によって添加してもよい。好ましくはポリエチレンの比率が 85% 以上で可塑剤を含まないものがよく、より好ましくはポリエチレンの比率が 95% 以上で可塑剤を含まないものがよい。

【0058】プラスチックボトルの成型は、射出、中空（ブロー）、射出吹き込み、射出→中空、圧空、押出し、真空等の成型方式があり、目的に応じた成型方式を

採用する。最も一般的に使用されているのが中空成型である。本発明に係わるボトルは多くの場合、キャップは射出成型で、またボトルは中空成型で行われ、また、PET ボトルのように延伸によって強度を出すような場合は、射出→中空成型によって製造する。

【0059】本発明の濃厚液体現像材組成物を充填する容器の形状と構造は、目的に応じて任意に設計できるが、一般的な定型ボトル構造のほかに、特開昭 58-97046 号、同 63-50839 号、特開平 1-235950 号、特開昭 63-45555 号などに記載の伸縮自在型、特開昭 58-52065 号、同 62-246061 号、同 62-134626 号などに記載のフレキシブル隔壁つきのものでも使用することが可能である。

【0060】現像剤組成物を容器に充填するに際しては、空気酸化に対する安全性をさらに高めるために、出来るかぎり容器の口元まで満たすようにして上部空間を最小限とするか、あるいは上部空間を塞ぎ置換して空気中の酸素との接触を絶つように充填するのがよいが、本発明は必ずしもこのような充填方式に限定されない。

【0061】本発明の現像剤組成物を自動現像機で使用する際には、現像剤組成物を充填した容器を現像機に装着して容器内部の組成物を現像補充槽あるいは直接現像槽に注入したのち、容器内を一定量の水で洗浄するとともに洗浄に用いた水を補充槽に導入して補充液の調製用水として使用し、そのようにして得た補充液を用いて現像する現像操作方式は、本発明の利点をとくに有効に利用している方式である。容器内を一定量の水で洗浄するにはスプレー方式の洗浄がとくに好ましいが、必ずしもこれに限定されない。この補充液調製方式によって洗浄水が有効に利用され、現像所の廃水の排出量を減量できる。本発明の安定で析出物を生じない均一に溶解した、かつ濃厚で容積をコンパクト化した現像剤組成物は、内容物が流出し易く、かつそのあとの容器の水洗も少量の水で済むので、容器洗浄機構を備えた自動現像基用の現像処理剤として好適である。

【0062】したがって、本発明のとくに有利な実施態様としては、上記した現像剤組成物の組み込みによって簡易で環境上や作業上の安全性も大きい現像処理システムである。例えば、自動現像機を使用し、本発明の現像剤組成物を充填した容器を現像機に装着し、その内容を現像補充槽中へ移したのち、容器内部をスプレー洗浄して器壁に付着している薬品成分を洗い流し、洗浄に使用した水は補充液の調製用使用方法等によってハロゲン化銀カラー感光材料の現像処理ができる。この場合、現像剤組成物の容器を自動現像機に装填すると、自動的に容器の蓋が開栓され、流動性の内容物が円滑に排出される仕組みが備えられる。また、特開平 6-82988 号、特開平 8-220722 号などに開示された方法によって容器内部は洗浄水のスプレーによって人手をかけずに清浄になり、クリーンに扱えて廃容器の

リサイクルも簡単となる。しかも洗浄水は現像剤の溶解水の一部として利用されるので、廃液とはならない。このようなシステムの構想は、本発明に具現された高度に濃縮された小容量の、しかもハンドリング容易な十分な流動性が長期間にわたって保たれている上記した現像剤組成物によってはじめて実現できることである。このような現像剤と現像装置との組み合わせシステムの具体例は、後にさらに詳しく説明する。

【0063】次に、先に述べた本発明の構成要件に直接係わる要因以外の本発明の現像剤組成物の構成成分について説明する。現像剤組成物は、通常の発色現像剤に含まれる構成成分を溶解状態で含んだアルカリ性の連続相の液体である。その中には、カラー現像主薬を含有するが、好ましい例は公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。また、近年黑白感光材料の中には、カプラーを黒色に発色するように添加しておき、汎用の一般の発色現像液を用いて黑白画像を形成するものもあるが、本発明のカラー現像液は、この種の感光材料の処理にも適用される。

【0064】1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

2) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン

3) 4-アミノ-N-(β-ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン

4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アニリン

5) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルアニリン

6) 4-アミノ-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)-3-メチルアニリン

7) 4-アミノ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)-3-メチルアニリン

8) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルアニリン

9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-(β-ヒドロキシエチル) アニリン

10) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-メトキシエチル)-3-メチルアニリン

11) 4-アミノ-N-(β-エトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン

12) 4-アミノ-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン

16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル) ピロリジン

17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0065】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物5), 6), 7), 8) 及び12) であり、その中でも化合物5) と8) が好ましい。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの塩の形である。処理剤組成物は、使用に際して水と定められた比率で混合されて現像補充液（またはさらに希釈した現像液）の形の使用液にして用いるが、使用液中の該芳香族第1級アミン現像主薬の濃度は現像液1リットル当たり好ましくは2ミリモル~200ミリモル、より好ましくは12ミリモル~200ミリモル、更に好ましくは12ミリモル~150ミリモルになるように希釈される。

【0066】本発明の処理剤組成物は、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もある。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、対象感光材料によっては発色現像過程では写真的性能に好ましくない影響をあたえることもあるためである。本発明では、上記したように一般式〔I〕のヒドロキシルアミン誘導体又はその塩あるいは、N-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩を加えるのが好ましく、とくに両者を併用することが好ましい。

【0067】本発明の濃厚処理剤組成物は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのような無機保恒剤や、有機保恒剤を含有することが好ましい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第1級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、ヒドロキシルアミン誘導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、α-ヒドロキシケトン類、α-アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0068】その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、前記したアルカノールアミン類をはじめとする特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載

のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。また、一般式(A)として前記したアルカノールアミン類以外の例えばトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類を加えてもよい。さらに、ジスルホエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンのような置換又は無置換のジアルキルヒドロキシルアミンなど前記した一般式〔I〕のヒドロキシルアミン誘導体、N-アルキルヒドロキシルアミン、あるいは芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。前記のヒドロキシルアミン誘導体が特に好ましいが、さらに、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号公報などに記載されているヒドロキシルアミン誘導体を添加してもよい。その他のアミン類としては、特開昭63-239447号公報に記載されたような環状アミン類や特開昭63-128340号公報に記載されたようなアミン類やその他特開平1-186939号や同1-187557号公報に記載されたようなアミン類を含有することもできる。

【0069】本発明の濃厚処理剤組成物には必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液(とくにカラープリント材料用現像液)は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充液には添加不要のことも多い。ランニング平衡組成に達したときの現像槽中の塩素イオン濃度が上記した濃度レベルになるように補充液中の、したがってそのもとになる処理剤組成物中の塩素イオン量が設定される。塩素イオン濃度が 1.5×10^{-1} モル/リットルより多いと、現像を遅らせるという欠点を有し、迅速性と発色濃度が損なわれるので好ましくない。また、 3.5×10^{-2} モル/リットル未満では、カブリを防止する上で多くの場合好ましくない。

【0070】処理剤組成物に関しては、臭素イオンの含有に関しても塩素イオンの場合と同じ事情にある。カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/リットル程度、プリント材料の処理では、 1.0×10^{-3} モル/リットル以下であることが好ましい。臭素イオン濃度がこの範囲になるように必要に応じて処理剤組成物中に臭素イオンを加えることもある。処理剤組成物に含ませる場合、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化カルシウム、が挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化セリウム、臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムで

ある。

【0071】現像処理される感光材料がカラー印画紙の場合は、画面の背景の白地が白いことが重要な画質特性なので、蛍光増白剤によってみかけ上白く仕上げることは重要である。蛍光増白剤はその性質によって感光材料中に含ませるが、また現像処理の際に処理液から感光材料中に浸透させる場合もある。その場合、高い増白効果が得られるように蛍光増白剤の性質に応じて適当な添加対象処理液が選ばれる。したがってpHの高い発色現像液に添加されることもある。一般にスチルベン系蛍光増白剤が多用され、その中でも、ジ(トリアジルアミノ)スチルベン系や、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系の蛍光増白剤が好ましい。とくに、好ましいスチルベン系蛍光増白剤は、4,4'-ジトリアジニルアミノ-2,2'-ジスルホスチルベンであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】使用されるスチルベン系蛍光増白剤は、公知のものであって、容易に入手することができるか、若しくは公知の方法で容易に合成することができる。このスチルベン系蛍光増白剤は、発色現像液のほか、脱銀液あるいは感光材料のいずれにも添加できる。発色現像液中に含ませる場合は、その好適濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルであり、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルである。本発明の処理剤組成物は、使用状態の現像が蛍光増白剤をこの濃度レベルで含むように添加量が決められる。

【0073】本発明の濃厚液体処理剤組成物のpHは前記した範囲にある。それから調製されるカラー現像液や現像補充液はpH9.5以上、より好ましくは10.0~12.5で用いられる。pHを安定に保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、上記の炭酸塩の外に、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性面への悪影響(カブリなど)がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが好ましい。

【0074】これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(サリチル酸ナトリウム)、o-ヒドロキシ安息香酸カ

リウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。該緩衝剤の量は、希釈調製したカラー現像補充液中の濃度が、0.01～2モル/リットル以上、特に0.1モル/リットル～0.5モル/リットルとなるように組成物中に添加される。

【0075】本発明の処理剤組成物には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、エチレンジアミンN, N-ジ琥珀酸、N, N-ジ（カルボキシレート）-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ琥珀酸、トランスシロヘキサジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1リットル当り0.1g～10g程度になるように添加する。

【0076】本発明の処理剤組成物は、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号公報に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号公報等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等の各公報又は明細書に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0077】本発明の処理剤組成物は、必要に応じて、

任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。又、本発明における界面活性剤以外に、必要に応じてアルキルスルホン酸、アールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。以上に本発明の発色現像組成物及びそれから調製される発色現像補充液又は現像液について説明した。

【0078】本発明に適用される発色現像の処理温度は、現像処理される感光材料がカラープリント材料の場合、30～55℃であり、好ましくは35～55℃であり、より好ましくは38～45℃である。現像処理時間は、5～90秒であり、好ましくは、15～60秒である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり15～600mlが適当であり、好ましくは15～120ミリリットル、特に好ましくは30～60ミリリットルである。一方、カラーネガ、カラーレバーサルフィルムの発色現像処理の場合は、現像温度は20～55℃であり、好ましくは30～55℃であり、より好ましくは38～45℃である。現像処理時間は、20秒～6分であり、好ましくは、30～200秒である。また、とくにカラーレバーサルでは1～4分が好ましい。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり100～800mlが適当であり、好ましくは200～500ミリリットル、特に好ましくは250～400ミリリットルである。

【0079】本発明の実施に当たっては、本発明の現像処理剤組成物を用いて調製された発色現像液による現像工程に続いて脱銀処理工程に入り、漂白液及び漂白定着液による処理がなされる。カラープリントが対象の感光材料の場合、この処理液にも、上記した蛍光増白剤の適当な化合物、好ましくはスチルベン系蛍光増白剤が含まれることが多い。漂白液又は漂白定着液において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩（例えばアミノポリカルボン酸類の錯塩）もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましい。

【0080】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、またはそれらの塩を列挙すると、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボ

キシラートエチル) - L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸 (SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル) - L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(III) 錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、磷酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましく、その添加量は0.01~1.0モル/リットル、好ましくは0.05~0.50モル/リットル、更に好ましくは0.10~0.50モル/リットルである。

【0081】漂白時間は、通常30秒~6分30秒、好ましくは1~4分30秒、カラープリント材料用の漂白処理では、30秒から2分である。

【0082】漂白定着液又は定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の量は、0.3~2モルが好ましく、更に好ましくは0.5~1.0モルの範囲である。

【0083】本発明に使用される漂白定着液又は定着液のpH領域は、3~8が好ましく、更に4~7が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。本発明に使用される漂白液のpH領域は8以下であり、2~7が好ましく、2~6が特に好ましい。pHがこれより低いと液の劣化及びシアン色素のロイコ

化が促進され、逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、ステインが発生し易くなる。pHを調整するためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加することができる。

【0084】また、漂白定着液には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。漂白定着液や定着液は、保恒剤として亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など)、重亜硫酸塩(例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など)、メタ重亜硫酸塩(例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など)等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02~1.0モル/リットル含有させることが好ましい。

【0085】保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。本発明による漂白定着処理は処理時間5~240秒、好ましくは10~60秒である。処理温度は25℃~60℃、好ましくは30℃~50℃である。また、補充量は感光材料1m²当たり20ml~250ml、好ましくは30ml~100ml、特に好ましくは15ml~60mlである。

【0086】定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又は安定化処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)や用途、水洗水温、水洗タンクの数(段数)、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p.248~253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3~15が好ましく、特に3~10が好ましい。

【0087】多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-28838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化

合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0088】また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルビンアルデヒドなどのアルデヒド類、米国特許第4786583号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平2-153348号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4921779号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、押収特許公開公報第504609号、同519190号などに記載のアゾリルメチルアミン類などが添加される。

【0089】更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜pHに調製するための緩衝剤や、アンモニウム化合物があげられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。

【0090】更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号公報等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジオスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

【0091】脱銀処理後に用いられる水洗液又は安定化液としていわゆるリンス液も同様に用いられる。水洗工程又は安定化工程の好ましいpHは4~10であり、更に好ましくは5~8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には20℃~50℃、好ましくは25℃~45℃である。水洗及び/又は安定化工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早め

ることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0092】本発明の発色現像材組成物が濃厚化されたコンパクトでかつ多くの場合1パート構成という単純な構成であることから、特に有利な実施態様として、現像処理装置と組み合わせて水を感じさせない作業性のよい現像処理システムを構成することができる。以下にその具体例として本発明の現像補充剤組成物のボトルを装着して、自動開栓して補充液の自動調合を行う現像処理システムを説明するが、本発明の適用はこれに限定されない。図1には本発明が適用されたプリンタプロセッサ10の概略が示されており、図2にはプリンタプロセッサ10の斜視図が示されている。このプリンタプロセッサ10のプリンタ部を構成する写真焼付部12は、印画紙Pが収納されたペーパーマガジン14を装填できるような構造となっている。

【0093】このペーパーマガジン14の図1上、左上側には、印画紙Pの先端部付近が巻き掛けられる駆動ローラ16が回転自在に支持されており、写真焼付部12内の図示しないモータの駆動力をこの駆動ローラ16が受けて回転する。また、駆動ローラ16に対向した位置には、印画紙Pを介して一対のニップローラ18が配置されている。この為、駆動ローラ16がこれらニップローラ18との間で印画紙Pを挟持して、印画紙Pを写真焼付部12内へ送り出すことになる。

【0094】他方、写真焼付部12内には、上下一対の刃からなると共にモータ20によりこの刃が移動されるカッタ22が設置されており、ペーパーマガジン14から出て来た印画紙Pをこのカッタ22が即座に切断することになる。

【0095】図1上、カッタ22に対して右側である印画紙Pの搬送方向下流側には、上面が水平方向(図1上、左右方向)に沿うように形成された支持台46が配置されている。この支持台46とカッタ22との間には、無端ベルト44が巻き掛けられる巻掛ローラ52が水平方向(図1上、紙面に対して直交する方向)に配置されている。また、この巻掛ローラ52の上側には、巻掛ローラ52との間で無端ベルト44を挟持するニップローラ54が配置されている。

【0096】この支持台46に対して印画紙Pの搬送方向下流側には、無端ベルト44が巻き掛けられる案内ローラ56が位置している。この案内ローラ56に隣接した位置には、下面側が巻掛ローラ52上面側とほぼ同一の高さとなるような押さえローラ58が配置されており、この押さえローラ58が無端ベルト44の外周を押圧している。

【0097】すなわち、図1に示すように、この部分の無端ベルト44をS字状としている。さらに、無端ベル

ト 4 4 は、案内ローラ 5 6 の下側でテンションローラ 6 2 へ巻き掛けられて、逆三角形の移動軌跡が形成されている。そして、案内ローラ 5 6 は、図示しないモータの駆動力によって駆動回転され、無端ベルト 4 4 を図 1 上、時計回転方向に回転させる。

【0098】一方、無端ベルト 4 4 にはその全域に亘って多数の小孔（図示せず）が形成されており、この無端ベルト 4 4 の一部が載置される支持台 4 6 の上面には、無端ベルト 4 4 の小孔に対応して多数の孔部（図示せず）が形成されている。さらに、この支持台 4 6 の内部は空洞状に形成されており、無端ベルト 4 4 の幅方向両端に対応して形成された一対の連通ダクト 6 6（図上、一方のみ示す）がこの支持台 4 6 に接続されている。これらの連通ダクト 6 6 は、支持台 4 6 の下側を通過する無端ベルト 4 4 の部分を迂回して無端ベルト 4 4 の下方へと至り、吸引ファン 6 8 が設けられたファンボックス 7 0 へと接続されている。

【0099】他方、図 1 に示される如く、支持台 4 6 上を移動する無端ベルト 4 4 の上部には、イーゼル装置 6 4 が設けられており、縁有画像を印画紙 P 上に焼付露光する場合に、このイーゼル装置 6 4 内の図示しない可動片で印画紙 P の周囲を覆うようになっている。

【0100】また、プリンタプロセッサ 1 0 の外枠を構成するケーシング 1 0 A 外であってイーゼル装置 6 4 の直上の位置には、光を拡散する拡散ボックス 2 8 が配置されており、その右隣に、それぞれ光路への挿入フィルタ量を変え得よう移動可能な C、M、Y の 3 組のフィルタから構成される CC フィルタ 2 4 が配置されている。従って、この CC フィルタ 2 4 に隣合って位置する光源 2 6 から照射された光線が CC フィルタ 2 4 を通過した後、拡散ボックス 2 8 により拡散されつつ屈曲されて、直下に送られることになる。そして、このケーシング 1 0 A の上面に載置されているネガキャリア 3 0 上のネガフィルム N をこの光線が透過する。

【0101】さらに、写真焼付部 1 2 内に設置されたガイドレール 3 2 に、支持板 3 4 が水平方向（図 1 上、紙面に対して直交する方向）に移動可能に支持されており、前記光線の光軸線 S 上にそれぞれ配置されるようにプリズム 3 6 及びズームレンズ 3 8 がこの支持板 3 4 に取り付けられている。

【0102】従って、ネガフィルム N を透過して露光光線となった光線は、プリズム 3 6 を通過した後、さらに拡大倍率を変更可能なズームレンズ 3 8 を通過してイーゼル装置 6 4 の下に位置する印画紙 P 上に、ネガフィルム N の画像を結像させる。

【0103】また、写真焼付部 1 2 内には、ネガフィルム N の濃度を測定する例えば色フィルタと CCD 等の光センサにより構成される濃度測定器 4 0 が配置されており、プリズム 3 6 により水平方向に屈曲された光線がこの濃度測定器 4 0 に送られるようになっている。この濃

度測定器 4 0 は、図示しないコントローラに接続されており、濃度測定器 4 0 によって測定されたデータ及び、作業者によりキー入力されたデータに基づいて、焼付露光時の露光補正值が設定される。

【0104】さらに、ズームレンズ 3 8 とイーゼル装置 6 4 の間の光路には、CC フィルタ 2 4 で色と強度が調光されネガフィルム N を透過した光を、所定時間の間焼付露光するブラックシャッタ 4 1 が設けられている。

【0105】以上のような構造に写真焼付部 1 2 がなっている為、ペーパーマガジン 1 4 から送り出された印画紙 P は、カッター 2 2 で所望長さに切断された後に、無端ベルト 4 4 に乗せられて露光光線の光軸線 S 上の位置である画像焼付位置へと搬送される。そして、光源 2 6 側からの露光用の光線がプリズム 3 6 及びズームレンズ 3 8 等を介して印画紙 P に到達し、ブラックシャッタ 4 1 が所定時間開くことにより、ネガフィルム N に記録された画像が印画紙 P 上に焼付露光され、この画像が焼き付けられた部分が画像部分となる。

【0106】この際、支持台 4 6 内の空気は、連通ダクト 6 6 を介して無端ベルト 4 4 のループ内から幅方向両端へ抜け出し、吸引ファン 6 8 で吸引されて外部へ吹き出されるので、支持台 4 6 内が負圧となる。この負圧は支持台 4 6 の孔部、無端ベルト 4 4 の小孔を介して無端ベルト 4 4 上の印画紙 P へと伝達され、印画紙 P が矢印 A で示すように、無端ベルト 4 4 へ吸引される。この為、印画紙 P が単に無端ベルト 4 4 に乗せられるだけでなく、無端ベルト 4 4 側に吸引されるので、印画紙 P が、確実に無端ベルト 4 4 により搬送されると共に、画像焼付位置上で水平状態に配置されることになる。

【0107】さらに、画像の焼付露光が終了した印画紙 P は、案内ローラ 5 6 と押さえローラ 5 8 との間に挟持されて、その搬送方向が水平方向から垂直方向へと変更されて垂直方向に送り出される。この後、印画紙 P の搬送経路を表す経路 K で示されるように、印画紙 P は、複数対のローラによって構成される搬送路 6 0 を介して、現像、漂白、定着、水洗及び乾燥の各処理を行うプロセッサ部 7 2 へ搬送される。

【0108】以上でネガフィルム N の画像 1 コマ分の焼付露光処理が終了するが、これを繰り返すことにより、焼付露光処理された印画紙 P が 1 枚ずつ順次プロセッサ部 7 2 に搬送される。

【0109】このプロセッサ部 7 2 の内の現像槽 7 4 には現像液が溜められていて、印画紙 P をこの現像液に浸して現像処理を行う。現像処理された印画紙 P は現像槽 7 4 と隣接する漂白槽 7 6 へ搬送される。漂白槽 7 6 には漂白液が溜められていて、印画紙 P をこの漂白液に浸して漂白処理を行う。

【0110】漂白処理された印画紙 P は漂白槽 7 6 と隣接する定着槽 7 8 へ搬送される。定着槽 7 8 には定着液が溜められていて、印画紙 P をこの定着液に浸して定着

処理を行う。

【0111】定着処理された印画紙Pは、定着槽78に隣接すると共にそれぞれ水洗水が溜められた複数の水洗槽79へ搬送され、印画紙Pを水洗槽内の水洗水に浸して水洗処理を行う。

【0112】水洗処理された印画紙Pは水洗槽79の上部に位置する乾燥部80へ搬送される。乾燥部80は、印画紙Pの搬送経路の下側に配置されたチャンバ82側より矢印B方向に沿って送風される熱風に印画紙Pをさらして、印画紙Pを乾燥させる。

【0113】乾燥部80に対して印画紙Pの搬送方向下流側には複数対のローラによって構成される搬送路84が配設されており、乾燥処理が終了して乾燥部80から排出された印画紙Pは、これら複数対のローラにそれぞれ挟持されてプリンタプロセッサ10の外部へ排出され、積み重ねられる。

【0114】また、プロセッサ部72には、補充部が設けられている。補充部には、処理剤キット（後述する）が装填される装填部300と、補充液が管理される補充槽部とがあり、装填部300では主に処理剤キットの管理、処理剤キットの自動開栓、自動洗浄、乾燥を行い、補充槽部では主に補充槽（後述する）の液面レベルと補充ポンプ動作と循環攪拌ポンプ（後述する）の管理を行う。

【0115】尚、上記の現像槽74、漂白槽76、定着槽78へは、プロセッサ部72内に設置された補充槽より補充液が補充されるシステムとなっている。また、現像槽74の入口には、印画紙Pの処理量を検出するためのセンサ73が設けられている。

【0116】（処理剤キット）本実施形態では、補充槽内の補充液が不足した際に、図3に示す処理剤キット202をケーシング10Aの上部正面側に設けた装填部300（図2参照）にセットして処理剤（本実施形態では、濃縮された水溶液）を注ぎ込むシステムとなっている。

【0117】図3に示すように、本実施形態の処理剤キット202は、段ボール箱204に、現像処理剤の貯留された容器203、漂白処理剤の貯留された容器205及び定着処理剤の貯留された容器207を収容している。

【0118】なお、容器203、205、207は、各々同一構造であるので、以下に容器203を代表して構造を説明する。図5に示すように、容器203は段ボール箱204から突出するネジ蓋208を備えており、ネジ蓋208にはフランジ212が形成されている。容器203の開口は、ネジ蓋208との間に挟まれた樹脂フィルムのシール210で閉塞されている。また、ネジ蓋208の中央には孔209が形成されており、洗浄ノズル346でシール210を押し破けるように構成されている。

【0119】本実施形態では、容器203に現像処理剤が1300ミリリットル、容器207に漂白処理剤が1300ミリリットル、容器209に定着処理剤が1300ミリリットル充填されている。

【0120】また、現像処理剤1300ミリリットルに対して希釈水3700ミリリットルが加えられて現像槽74に補充する補充液（完成液として5000ミリリットル）となり、漂白処理剤1300ミリリットルに対して希釈水700ミリリットルが加えられて漂白槽76に補充する補充液（完成液として2000ミリリットル）となり、定着処理剤1300ミリリットルに対して希釈水700ミリリットルが加えられて定着槽78に補充する補充液（完成液として2000ミリリットル）となる。

【0121】（装填部）図2及び図3に示すように、装填部300は、開閉可能な装填部カバー302で覆われている。なお、装填部カバー302を閉めた状態は、図3に実線で示す状態であり、装填部カバー302を完全に開けた状態は、図3に想像線（2点鎖線）に示す状態である。装填部カバー302の内面には先端が三角形とされた第1ロックレバー304が設けられている。

【0122】一方、ケーシング10A側には、第1ロックレバー304の先端と引っ掛かるように先端が三角形とされた第2ロックレバー306が設けられている。第2ロックレバー306はほぼ水平に配置され、所定角度揺動可能となっている。第2ロックレバー306にはソレノイドである装填部カバー電磁ロック（S743）308が連結されており、装填部カバー電磁ロック308に電流が流されると第2ロックレバー306の先端が上方に持ち上がるようになっている。

【0123】装填部カバー302が閉められた状態で装填部カバー電磁ロック308に電流が流されていない場合は、第1ロックレバー304の先端が第2ロックレバー306の先端に引っ掛かり、装填部カバー302が外部から開けられないようになっている。また、装填部カバー電磁ロック308に電流が流されて第2ロックレバー306の先端が上方に持ち上げられた状態では、第1ロックレバー304の先端が第2ロックレバー306の先端に引っ掛からなくなり、装填部カバー302を開けることが可能な状態となる。

【0124】第1ロックレバー304の上側には、L字形状のストッパーレバー310が配置されている。このストッパーレバー310は、所定角度揺動可能となっており、先端にはローラー312が取り付けられている。

【0125】このストッパーレバー310は、図示しないスプリングによってローラー312が第1ロックレバー304側へ付勢されており、装填部カバー302を開ける際に、ローラ312に第1ロックレバー304の先端が当接して引っ掛かり、さらに装填部カバー302を開けようとしたときに、ローラー312が第1ロックレ

パー304の三角形部分を乗り越えて装填部カバー302を完全に開くようになっている。

【0126】また、ケーシング10Aには、装填部カバー302の開閉を検出するカバー開閉検出スイッチ314が取付られており、ケーシング10Aの外面には、装填部カバー302を開けるときに押すカバー開スイッチ315が取付られている。装填部300には、処理剤キット202を搭載するホルダー316が設けられている。

【0127】図3及び図5に示すように、ホルダー316には、容器203、205、207の首部分が挿入される奥行き方向に長い切欠318が形成されている。図5に示すように、装填部300の一方の下隅部には、三角形の誤装填防止突起320が設けられている。段ボール箱204の一方の角部には、誤装填防止突起320と係合する凹部204Aが形成されており、段ボール箱204を正規の向きでしか挿入できないようになっている。

【0128】装填部300には、上下方向に延びる一對の長孔322が、それぞれ側面（図5参照）及び奥面（図3参照）に形成されている。これらの長孔322には、ケーシング10Aに固定されたピン324が挿入されており、装填部300はこれによって上下方向にのみスライド可能となっている。

【0129】図3に示すように、装填部300には水平方向に延びる長孔326が形成されている。図3及び図4に示すように、この長孔326には、開栓駆動モータ328で回転されるリング330の先端に取付られたローラ332が挿入されている。したがって、開栓駆動モータ328を回転させるとローラ332が偏心回転し、ホルダー316が上下移動する。

【0130】なお、ケーシング10Aには、装填部300を上限位置（処理剤キット202の装填位置）で停止させるための装填部上限検出スイッチ334及び装填部300を下限位置（容器203、205、207の開栓位置）で停止させるための装填部下限検出スイッチ336が設けられている。

【0131】図4に示すように、装填部300の奥には、所定角度揺動可能とされたキット検出レバー338が水平に配置されている。キット検出レバー338は、スプリング339によって図4の矢印A方向に付勢されており、処理剤キット202が装填部300に押し込まれると、処理剤キット202がキット検出レバー338の先端に当接してキット検出レバー338が矢印A方向と逆方向に回転し、正規の位置まで押し込まれるとキット検出レバー338によってキット検出スイッチ340が入るようになっている。

【0132】また、キット検出レバー338の奥面にはストライカー342が取付られており、キット検出レバー338の奥側のケーシング10Aにはストライカー3

42と係合可能なラッチ344が取付られている。ここで、処理剤キット202を正規の位置まで押し込むとストライカー342がラッチ344に係合し、再び処理剤キット202を押し込むとストライカー342とラッチ344との係合が解除されてラッチ344が所定量突出するようになっている。

【0133】図3及び図5に示すように、ホルダー316の下方には、容器203、205、207の開口と対応した位置に、洗浄ノズル346、348、350が立設しており、容器203、205、207が下方に移動されると、洗浄ノズル346が容器203のシール210を、洗浄ノズル348が容器205のシール210を、洗浄ノズル350が容器207のシール210を押し破って容器内に進入し開栓を行う。

【0134】図3及び図6に示すように、洗浄ノズル346の下方には下端をP1R補充槽347に挿入した漏斗352が配置されており、洗浄ノズル348の下方には下端をP2RA補充槽349に挿入した漏斗354が配置されており、洗浄ノズル350の下方には下端をP2RB補充槽351に挿入した漏斗356が配置されている。

【0135】（処理剤キット及びその容器の構成）次に本発明の一実施の形態に係る写真処理剤キット202用の容器203、205、207としてのボトル1300の構成を図7及び図8と9に基づいて説明する。

【0136】図7に示されるように、ボトル1300は容器本体1302を備えている。容器本体1302は、樹脂材によって中空の箱状に形成されている。また、容器本体1302の上端部は漸次縮径されたテーパ状とされており、外周部に雄ネジ1304がきられた円筒状の首部1306が形成されている。この首部1306の上端部は開口されており、この開口部を介して上述した補充液の出し入れができる。また、首部1306の上端部には、シール部材としてのポリエチレンシート1308が配置されている。このポリエチレンシート1308は、十字型の裂け目が刻まれており、後に示す窄孔ノズルによって突き破られ易い形に形成されている。

【0137】また、ボトル1300は、固定部材としてのキャップ1310を備えている。このキャップ1310は、首部1306へ向けて開口した有底筒状に形成されており、その内周部には首部1306へ形成された雄ネジ1304に対応した雌ネジ1318がきられ、首部1306へ螺合可能であり、首部へ螺合することにより、キャップ1310の底部1312でポリエチレンシート1308を押さえ、ポリエチレンシート1308を首部1306へ固定できる。また、キャップ1310の底部1312には円形の開口部1314が形成されており、キャップ1310を嵌めた状態でポリエチレンシート1308を穿孔できる。

【0138】（本実施の形態の作用）次に、本実施の形

態の作用について説明する。例えば、現像槽74内で印刷紙Pが現像処理されると、これに合わせて補充ポンプ116が作動して、補充タンク112に一旦貯められた現像補充液を現像槽74側に送って、現像槽74内での処理に使用されて劣化した量の現像補充液を補充する。なお、これらは漂白定着液、安定浴液においても同様である。補充タンク347内での液面が所定量以下になると、これをフロートスイッチ118が検出し、補充液の補充タンク347への供給の指示がモニタ122に表示される。

【0139】次に、補充タンク347へ補充液を補充する際の手順を説明する。まず、補充部300の開閉扉302を開け（図3の二点鎖線状態を参照）、ホール下部168の孔170へボトル1300の首部1306を挿入しながら容器本体1302を押し込み、載置部の上へボトル1300を載置する。この状態で、開閉扉302を閉め（図3の実線状態）、図10に示される制御装置120を操作すると、三方弁180が作動して、パイプ182側を閉止してパイプ178とパイプ158を連通させ、さらにモータ190を駆動させる。これにより、パイプ158を上方へ移動され、穿孔ノズル188がボ

トル1300へ接近する方向へ移動し、図8及び図9に示されるように、キャップ1310の開口部1314を貫通してポリエチレンシート1308へ当接する。

【0140】この状態から、モータ328の駆動力によって更に穿孔ノズル188が上方へ移動すると、図8及び図9に示されるように、穿孔ノズル188がポリエチレンシート1308を突き破ってポリエチレンシート1308を開口し、容器本体1302の内部の補充液（例えば、現像補充液や漂白定着補充液、或いは安定補充液等）が流れ落ちる。但し、この状態では、穿孔ノズル188とポリエチレンシート1308との間の隙間が小さいため、流れ落ちる補充液の量は少ない。また、穿孔ノズル188は略円錐形状とされているため、穿孔ノズル188が上方へ移動するにつれてポリエチレンシート1308に形成された開口が漸次大きくなる。さらに、穿孔ノズル188の底部の直径はパイプ186の直径よりも大きいので、図9に示される状態まで穿孔ノズル188が移動すると、穿孔ノズル188の上昇によって形成されたポリエチレンシート1308とパイプ158の外周部との間に隙間が形成されるため、図5に図示された状態以上に補充液が容器本体1302の内部から流れ落ちる。

【0141】このようにして、ボトル1300（容器本体1302）から流れ落ちた補充液は、底部168に形成された孔170、パイプ178、及び図10に示される三方弁190、及びパイプ158を介して補充タンク347へ送給される。ここで、本実施の形態に係るボトル1300を適用すると、作業者は開閉扉302を開けてボトル1300をセットし、開閉扉302を閉め、モ

ータ328を作動させるだけであり、開封作業及び補充作業、すなわち、ポリエチレンシート308を穿孔して補充液を補充タンク347へ補充する作業は閉じられた補充部300（すなわち、各部屋172）の内側で行われる。このため、作業者がボトル1300を手で持って補充するという面倒な作業が要らず、しかも、補充の際に補充液が飛散して作業者の手や服を汚すようなこともない。

【0142】次に、図9の状態、容器本体1302内10 が完全に流れ落ちた後にはボトル1300の洗浄、乾燥作業が行われる。洗浄作業では、まず、図10に示される制御装置120を操作して三方弁180、図示しない三方弁194を操作する。これにより、三方弁180のパイプ158側が閉止されてパイプ178とパイプ182を連通されると共に、三方弁194のパイプが閉止されてパイプ186とパイプ196とが連通される。三方弁180の操作が終了すると、図示しない洗浄水貯水タンクからの給水管部の洗浄水送水ポンプ198が作動して洗浄水貯水タンク内の洗浄水がパイプ200を介してポンプ198へ送りこまれ、更に、ポンプ198からパイプ、三方弁194、パイプ186を介して穿孔ノズル188へ所定の水圧で送給される。これにより、穿孔ノズル188の小孔214から洗浄水が噴射され、ボトル1300の内部が洗浄される。洗浄後の洗浄水はボトル1300から流れ落ちるが、この状態では、パイプ178が三方弁180及びパイプ182を介して廃水タンク2へ接続されているため、洗浄後の洗浄水が補充タンク347へ流れ込むことはない。

【0143】次いで、所定条件（例えば、所定時間）の洗浄が終了すると、ポンプ198が停止されると共に、三方弁194が切り換えられ、パイプ196側が閉止されてパイプ204とホース192とが連通する。さらに、この状態で、図示しない乾燥部とファンが作動して、乾燥部からファンへ乾燥風が誘導され、更に、ファンからパイプ、三方弁194及びパイプ186を介して穿孔ノズル188へ乾燥風が送り込まれる。これにより、穿孔ノズル188の小孔214から乾燥風が吹き出し、ボトル1300の内部が乾燥される。

【0144】これらの洗浄、乾燥作業が終了した後に、開閉扉302を開けて空になったボトル1300が取り出され、別の新しいボトル1300と交換されるが、この状態では、ボトル1300の内部が洗浄され、しかも、乾燥されているため、空のボトル1300を取り出す際に、余剰の補充液等によって手や服が汚れることはない。

【0145】さらに、取り出した空のボトル1300はリサイクルされるが、この場合には、キャップ1310が容器本体1302の首部1306から外され、更に、ポリエチレンシート1308やパッキン1316が取り外されて材質毎に分別回収される。ここで、容器本体1

302、キャップ1310、ポリエチレンシート1308、及びパッキン1316は各々が独立した別体部品とされており、これらを組付けるポリエチレンシート1308がパッキン1316を介して容器本体1302の首部1306へ密着される。したがって、容器本体1302からキャップ1310を取り外すことにより、ポリエチレンシート1308、及びパッキン1316の各部品を容易に取り外して分離できる。しかも、ポリエチレンシート1308を首部1306へ直接固着している場合のように、ポリエチレンシート1308を取り外す際に、破れて残ったりすることはないため、作業工数を軽減できる。

【0146】なお、本実施の形態では、ボトル1300をプリンタプロセッサ10用の現像補充液、漂白定着補充液、及び安定液の補充用としたが、プリンタプロセッサ10以外の他の現像システムの液補充用に使用してもよい。

【0147】また、本実施の形態では、シール部材としての十字型裂け目付きポリエチレンシート1308は、ボトルの保存時間中に空気の透過による処理剤組成物の劣化を引き起こさない厚みを有するが、ノズルによって十字型裂け目が容易に破られるように形成されている。

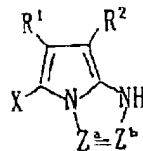
【0148】また、本発明の処理剤組成物は、現像剤であるが、このボトルを用いる実施の態様では、補充液の種類が現像補充液、漂白定着補充液、安定液の3種類であり、例えば、補充時に2種類以上の薬液を混合して各補充液を形成するタイプのプリンタプロセッサに本発明を適用してもよい。すなわち、この場合には、各補充液を構成する薬液毎に本発明の係るボトル1300を適用することにより、補充部347内の閉じられた空間内で各薬液が放出されるため、薬液によって作業者の手や服が汚れることはなく、しかも、プリンタプロセッサ10の部にて調液タンク等の混合調液用の用具を用いて混合調液するという煩雑な作業を廃止することができる。

【0149】本発明の現像剤組成物を使用する現像処理方法の適用対象であるカラー写真感光材料について説明する。本発明の方法は、撮影用、プリント用を問わずカラー写真感光材料一般に適用することができる。すなわちカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、カラー印画紙の何れの現像処理にも適でき、また一般用、映画用、プロフェッショナル用のいずれにも適用できる。とくに白地の白さが重視されるカラー印画紙の現像処理への適用の効果が大きい。また、ピロロトリアゾール誘導体をシアンカプラーとして含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理への適用が有効である。ピロロトリアゾール誘導体から得られるシアン色素は優れた色相を有しているが、その反面混色やステインを生じ易い欠点を有しており、現像剤の経時安定性の影響を被り易い。本発明の発色現像剤組成物は、ピロロトリアゾール誘導体をシアンカプラーとするカラー写真感光材

料の現像処理に適用したときに混色やステインを起こしにくいという利点がある。好ましいピロロトリアゾール誘導体は、下記一般式(C)で表される。

【0150】

【化8】



(C)

【0151】式(C)中、Z^a、Z^bはそれぞれ-C(R³)=または、-N=を表す。ただしZ^a、Z^bのいずれかは、-N=であり、他方は-C(R³)=である。R¹およびR²は、それぞれハメットの置換基数σ_p値が0.20以上の電子吸引基を表し、且つR¹とR²のσ_p値の和は0.65以上である。R³は水素原子または置換基を表す。Xは水素原子、またはカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表す。R¹、R²、R³または、Xの基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体もしくは共重合体を形成しても良い。

【0152】一般式(C)で表されるシアンカプラーについてさらに詳しく述べる。R³は水素原子又は置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。これらの基はR³で例示したような置換基で更に置換されていてもよい。

【0153】R³として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基を挙げることができる。

【0154】R¹とR²は、いずれも0.20以上の電

子吸引性基であり、且つ R^1 と R^2 の σ_p 値の和が0.65以上にすることでシアン画像として発色するものである。 R^1 と R^2 の σ_p 値の和としては、好ましくは0.70以上であり、上限としては2.0程度である。 R^1 及び R^2 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30以上の電子吸引性基である。上限としては1.0以下の電子吸引性基である。

【0155】 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である R^1 及び R^2 の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレンシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、 R^3 で挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0156】 R^1 及び R^2 の好ましいものとしては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の σ_p 0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び複素環基を挙げることができる。更に好ましくは、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホニル基、カルバモイル基及びハロゲン化アルキル基である。 R^1 として最も好ましいものは、シアノ基である。 R^2 として特に好ましいものは、アルコキシカルボニル基であり、最も好ましいのは、分岐したアルコキシカルボニル基（特にシクロアルコキシカルボニル基）である。

【0157】Xは水素原子またはカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表すが、離脱しうる基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、5員もしくは6員環の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更に R^3 の置換基として許容された基で置換されていてもよい。ここでカラー現像主薬の酸化体としては、公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬のほかに、カルバモイルヒドラジン系現像主薬、スルファモイルヒドラジン系現像主薬などのヒドラジン系現像主薬も挙げることができる。好ましくは、芳香族第1級アミンカラー現像主薬である。

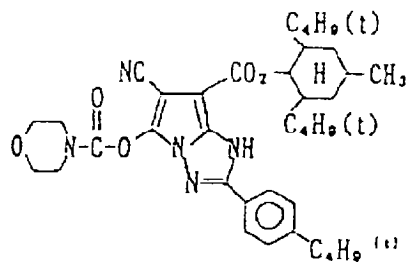
【0158】好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基である。より好ましいXは、ハロゲン原子、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基であり、特に好ましいのはカルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基である。

【0159】本発明のシアンカプラーをハロゲン化銀感光材料中、好ましくは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるには、いわゆる内型カプラーにすることが好ましく、そのためには、 R^1 、 R^2 、 R^3 、Xの少なくとも1つの基が所謂バラスト基（好ましくは、総炭素数10以上）であることが好ましく、炭素数10～50であることがより好ましい。特に R^3 においてバラスト基を有することが好ましい。以下に本発明に特に好都合な感光材料中のシアンカプラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0160】

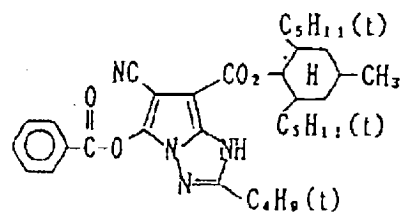
【化9】

(1)



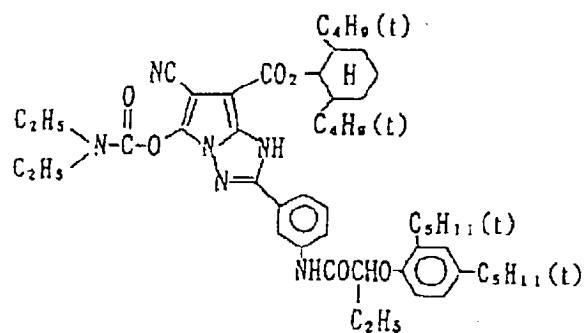
pKa 7.14

(2)

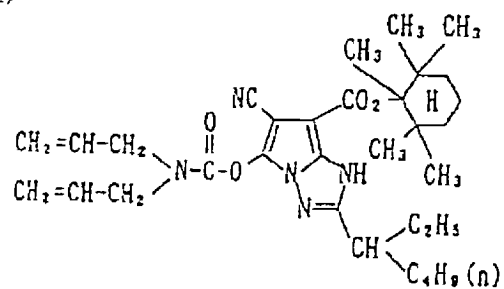


pKa 7.90

(3)



(4)



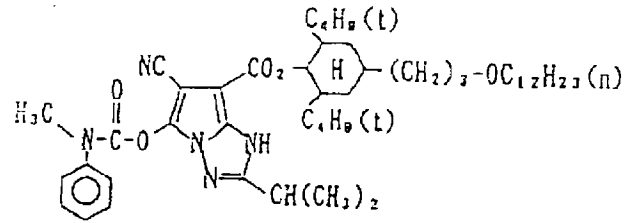
【0161】

【化10】

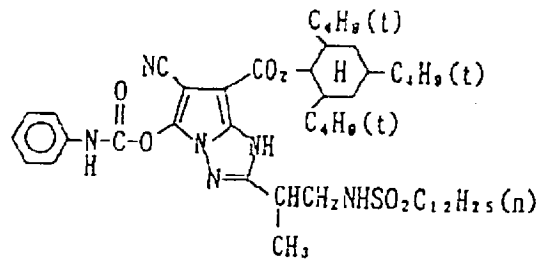
49

50

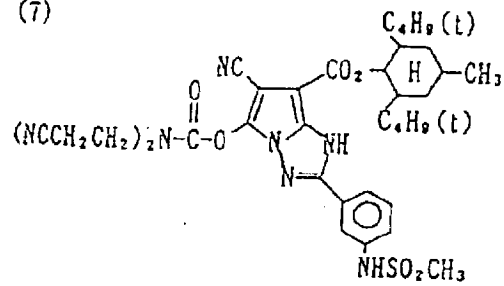
(5)



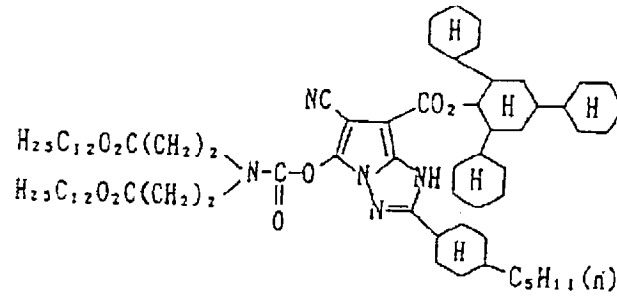
(6)



(7)



(8)



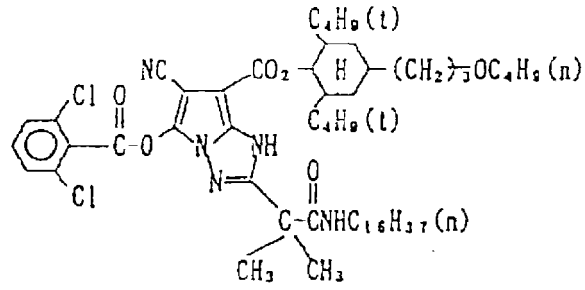
【0162】

【化11】

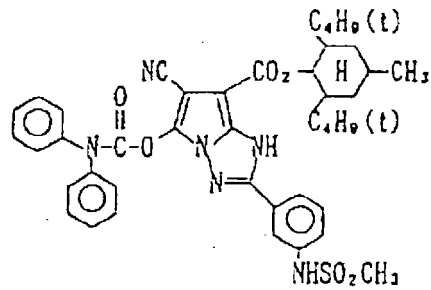
51

52

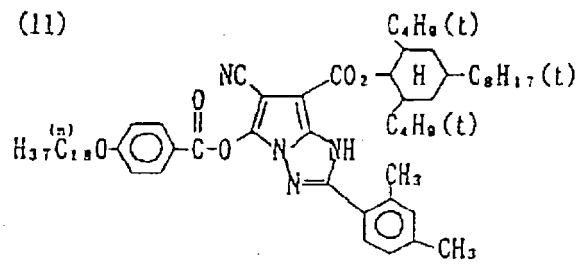
(9)



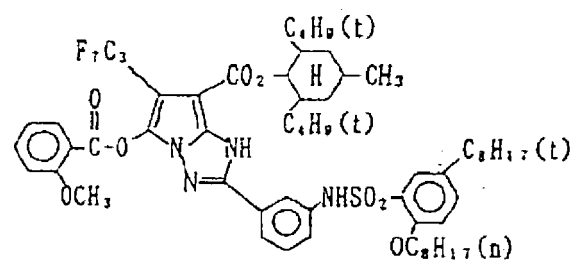
(10)



(11)



(12)



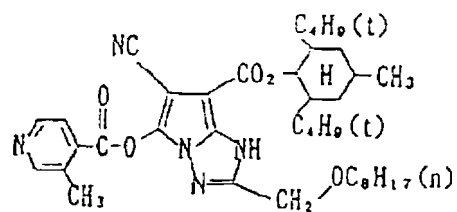
【0163】

【化12】

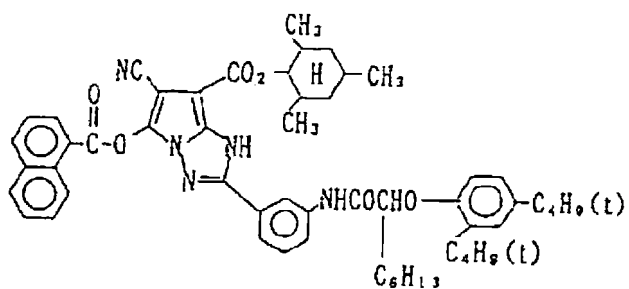
53

54

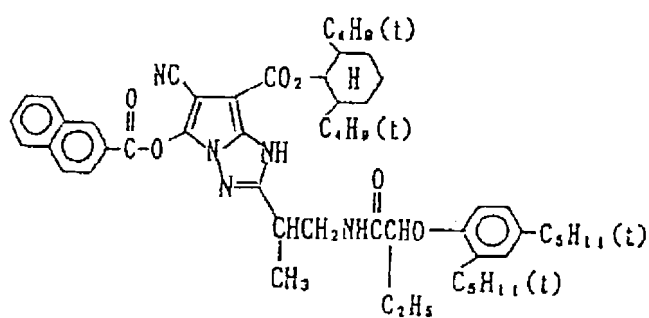
(13)



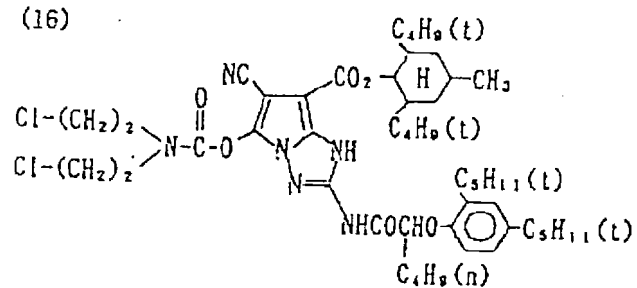
(14)



(15)



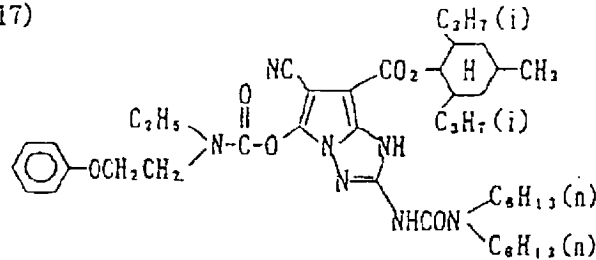
(16)



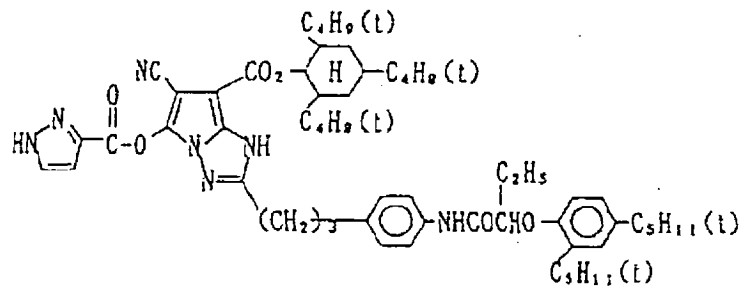
【 0 1 6 4 】

【 化 1 3 】

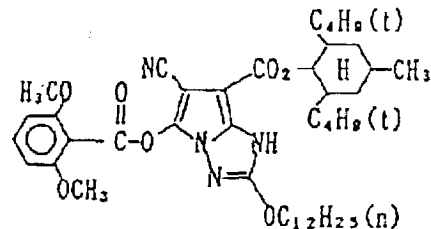
(17)



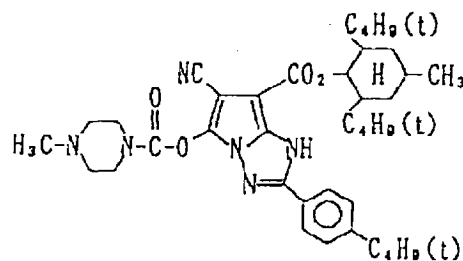
(18)



(19)



(20)



【0165】一般式(C)で表わされる化合物は、公知の方法、例えば、特開平5-150423号、同5-255333号、同5-202004号、同7-48376号、同9-189988号に記載の方法にて合成することができる。

【0166】つぎに上記のピラゾロトリアゾール型シアンカプラー以外の感光材料の構成について説明する。カラーペーパーなどのポジ材料としての感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀含有率が少なくとも95モル%で残りが臭化銀であり、実質的に沃化銀を含まないハロゲン化銀粒子からなることが好ましい。ここで「実質的に沃化銀を含まない」とは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下、更に好ましくは0モル%を意味する。また上記のハロゲン化銀乳剤は迅速処理性の観点から、特に塩化銀含有率が98モル%以上のハロゲン化銀乳剤が好ましい。このようなハロ

ゲン化銀のなかでも塩化銀粒子の表面に臭化銀局在相を有するものが、高感度を得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有されるハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布の変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)が15%以下であるものが好ましく、10%以下の単分散乳剤がより好ましい。また広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を2種以上同一層中に混合して使用するのが好ましい。このとき、各々の単分散乳剤はその平均粒子サイズが15%以上異なるのが好ましく、20~60%異なるのがより好ましく、更には25~50%異なるのが特に好ましい。また各々の単分散乳剤の感度差は0.15~0.50logEであることが好ましく、0.20~0.40logEであることがより好ましく、0.25~0.35logEであることが更に好ましい。

【0167】本発明の目的のポジ画像を得るには、実質的に沃化銀を含有しない塩化銀含有率95モル%以上の塩化銀に鉄および／またはルテニウムおよび／またはオスmium化合物をハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル含有させ、かつ臭化銀局在相中にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルのイリジウム化合物を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることが有効である。

【0168】撮影目的のカラー感光材料、例えば多層カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムは、主として沃臭化銀の内部構造を持つ平板粒子や非平板型多重構造粒子が用いられる。好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10 \mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No. 17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No. 18716（1979年11月）、648頁、同No. 307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリグマンら著「写真乳剤の製造と塗布」フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0169】US 3, 574, 628、同3, 655, 394およびGB 1, 413, 748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子はガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutoff, *Photographic Science and Engineering*）、第14巻248～257頁（1970年）；US 4, 434, 226、同4, 414, 310、同4, 433, 048、同4, 439, 520およびGB 2, 112, 157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、

層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0170】ハロゲン化銀乳剤は通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは感光材料の未露光部および露光部を問わず様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法はUS 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっているてもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0171】本発明の対象となるプリント用及び撮影用のハロゲン化銀写真感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィル

ム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。本発明の目的にとっては、反射型支持体が好ましく、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0172】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは1~100mg/m²である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3重量%であり、更に好ましくは0.001~0.5重量%である。体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細*

(表1)

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁
強色増感剤		~ 649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、	25~26頁	649頁右欄	873頁
フィルター		~ 650頁左欄	
染料、紫外			
線吸収剤			
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
7. 可塑剤、	27頁	650頁右欄	876頁
潤滑剤			
8. 塗布助剤、	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
表面活性剤			
9. スタチック	27頁	650頁右欄	876~877頁
防止剤			
10. マット剤			878~879頁

【0177】また、本発明の対象となる感光材料は、上記したピロロトリアゾール型カプラーを含む場合に白地の白さの改善などの発明の効果が大きい。このカプラー以外のシアンカプラーを含んだ感光材料も本発明の方法の適用対象である。シアン、マゼンタまたはイエロー

*書の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(なかでもオキソノール系染料)を該感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2~4価のアルコール類(例えばトリメチロールエタン)等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上(より好ましくは14重量%以上)含有させるのが好ましい。

【0173】また、本発明に係わる感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防黴剤を添加するのが好ましい。

【0174】本発明に係わる感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されてもよい。露光方法としては低照度露光でも高照度短時間露光でもよく、特に後者の場合には一画素当たりの露光時間が10⁻⁴秒より短いレーザー走査露光方式が好ましい。

【0175】本発明に係わる感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材(添加剤など)および写真構成層(層配置など)、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、欧州特許EP0,355,660A2号、特開平2-33144号及び特開昭62-215272号の明細書に記載されているものあるいは次の表1に挙げたものが好ましく用いられる。

【0176】

【表1】

カプラーは前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(または不存在下で)ローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号)に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させるこ

とが好ましい。好ましい水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4, 857, 449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。とくにメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマーが色像安定性等の上で特に好ましい。

【0178】本発明の適用対象の感光材料には、欧州特許EP0, 277, 589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物をピラゾロアゾールカプラーや、
10 上記ピロロトリアゾールカプラー、アシルアセトアミド型イエローカプラーと併用するのが好ましい。

【0179】またシアンカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されていたようなフェノール型カプラーやナフトール型カプラーの他に、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0333185A2号、特開昭64-32260号、欧州特許EP0456226A1号明細書、欧州特許EP0484909号、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号に記載のシアンカプラーの使用してもよい。

【0180】本発明に用いられるマゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーのほか、国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号や同WO92/18903号に記載のものも好ましい。これらの5-ピラゾロンマゼンタカプラーの他にも、公知のピラゾロアゾール型カプラーが本発明に用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報、特開昭61-65246号、特開昭61-14254号、欧州特許第226, 849A号や同第2
30 94, 785A号に記載のピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

【0181】イエローカプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド型カプラーが好ましく使用されるが、中でも、欧州特許EP0447969A号、特開平5-107701号、特開平5-113642号、欧州特許EP-0482552A号、同EP-0524540A号等に記載のカプラーが好ましく用いられる。

【0182】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US4, 366, 237、GB2, 125, 570、EP96, 873B、DE3, 234, 533
40 に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーはEP456, 257A1の5頁に記載の式(CI)、(CII)、(CIII)、(CIV)で表わされるイエローカラーシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーEXM-7（202頁）、EX-1（249頁）、EX-7（251頁）、US4, 833, 069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーCC-9（カラム8）、CC-13（カラム10）、US4, 83
50

7, 136の(2)（カラム8）、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

【0183】現像主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP378, 236A1の11頁に記載の式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物（特にT-101
(30頁)、T-104（31頁）、T-113（36頁）、T-131（45頁）、T-144（51頁）、T-158（58頁））、EP436, 938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49
(51頁)）、EP568, 037Aの式(1)で表わされる化合物（特に(23)（11頁））、EP440, 195A2の5～6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；

【0184】漂白促進剤放出化合物：EP310, 125A2の5頁の式(I)、(I')で表わされる化合物
(特に61頁の(60)、(61))及び特開平6-59411の請求項1の式(C)で表わされる化合物（特に(7)（7頁））；リガンド放出化合物：US4, 555, 478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US4, 749, 641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US4, 774, 181のクレーム1のC0UP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7-10の化合物1-11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US4, 656, 123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP450, 637A2の75頁36～38行目のEXZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US4, 857, 447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

【0185】カプラー以外の添加剤としては以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272
のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93（140～144頁）；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US4, 199, 363に記載のラテックス；現像主薬酸化物スカベンジャー：US4, 978, 606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、US4, 923, 787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP298321Aの4頁30～33行の式(I)～(II)
I)、特にI-47, 72, III-1, 27（24～48

頁) ; 褪色防止剤 : EP 298321A の A-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69~118 頁), US 5, 122, 444 のカラム 25~38 の II-1~III-23, 特に III-10, EP 471347A の 8~12 頁の I-1~III-4, 特に II-2, US 5, 139, 931 のカラム 32~40 の A-1~48, 特に A-39, 42 ; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材 : EP 411324A の 5~24 頁の I-1~II-15, 特に I-46 ; ホルマリンスカベンジャー : EP 477932A の 24~29 頁の SCV-1~28, 特に SCV-8 ;

【0186】硬膜剤 : 特開平1-214845 の 17 頁の H-1, 4, 6, 8, 14, US 4, 618, 573 のカラム 13~23 の式 (VII) ~ (XII) で表わされる化合物 (H-1~54), 特開平2-214852 の 8 頁右下の式 (6) で表わされる化合物 (H-1~76), 特に H-14, US 3, 325, 287 のクレーム 1 に記載の化合物 ; 現像抑制剤プレカーサー : 特開昭 62-168139 の P-24, 37, 39 (6~7 頁) ; US 5, 019, 492 のクレーム 1 に記載の化合物, 特にカラム 7 の 28, 29 ; 防腐剤、防黴剤 : US 4, 923, 790 のカラム 3~15 の I-1~III-43, 特に II-1, 9, 10, 18, III-25 ; 安定剤、かぶり防止剤 : US 4, 923, 793 のカラム 6~16 の I-1~(14), 特に I-1, 60,

(2), (13), US 4, 952, 483 のカラム 25~32 の化合物 1~65, 特に 36 ; 化学増感剤 : トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324 の化合物 50 ;

【0187】染料 : 特開平3-156450 の 15~18 頁の a-1~b-20, 特に a-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29 頁の V-1~23, 特に V-1, EP 445627A の 33~55 頁の F-I-1~F-II-43, 特に F-I-11, F-II-8, EP 457153A の 17~28 頁の III-1~36, 特に III-1, 3, WO 88/04794 の 8~26 の Dy e-1~124 の微結晶分散体, EP 319999A の 6~11 頁の化合物 1~22, 特に化合物 1, EP 519306A の式 (1) ないし (3) で表わされる化合物 D-1~87 (3~28 頁), US 4, 268, 622 の式 (I) で表わされる化合物 1~22 (カラム 3~10), US 4, 923, 788 の式 (I) で表わされる化合物 (1) ~ (31) (カラム 2~9) ; UV 吸収剤 : 特開昭 46-3335 の式 (1) で表わされる化合物 (18b) ~ (18r), 101~427 (6~9 頁), EP 520938A の式 (I) で表わされる化合物 (3) ~ (66) (10~44 頁) 及び式 (III) で表わされる化合物 HBT-1~10 (14 頁), EP 521823A の式 (1) で表わされる化

合物 (1) ~ (31) (カラム 2~9)。

【0188】本発明は一般用もしくは映画用の汎用のカラーネガフィルムに適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784 に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば前述の RD, No. 17643 の 28 頁、同 No. 18716 の 647 頁右欄から 648 頁左欄、および同 No. 307105 の 879 頁に記載されているが、ポリエステル支持体を用いるのが好ましい。

【0189】本発明に使用されるカラーネガフィルムは、磁気記録層を有する場合が好ましい。本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co 被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co 被着マグネタイト、Co 含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系の Ba フェライト、Sr フェライト、Pb フェライト、Ca フェライトなどを使用できる。Co 被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの Co 被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化 (σ_s) は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032 に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0190】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤はその表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート (例えば保護層、潤滑剤層など) しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については US 5, 336, 589、同5, 25

0, 404, 同5, 229, 259, 同5, 215, 874, EP466, 130に記載されている。

【0191】本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については公開技報、公技番号94-6023（発明協会；1994. 3. 15.）に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5, 000ないし200, 000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0192】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ラ

イトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日*

発色現像剤組成物の試験処方

(1) 共通成分

①ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業社製)	0.1 g
②ジエチレントリアミン5 酢酸	0.5 g
③蛍光増白剤 (WHITEX-4、住友化学社製)	2.0 g
④エチレンジアミン四酢酸	4.0 g
⑤ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	11.1 g

*本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0193】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度T_{1/2}は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。T_{1/2}は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚そのものが1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、T_{1/2}は、エー・グリーン (A. Green) らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.), 19巻, 2, 124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。T_{1/2}は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とはさきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚-膜厚）/膜厚により計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0194】

【実施例】以下、実施例によって本発明の態様と効果をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0195】実施例-1 沈殿析出に対する安定性
沈殿析出に対する安定性を試験するために、下記及び表2に示した14種類の発色現像剤組成物を調製した。共通成分とその添加量を下記に示し、表2には添加量や添加化合物など変更した要因を示す。また、試験結果も表2に示した。

- ⑥臭化カリウム 0.01 g
 ⑦亜硫酸ナトリウム 0.2 g
 ⑧N-エチル-N (β-メタンスルホンアミドエチル)
 -3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩 15.7 g

(2) 変更要因 表2に記載

【0196】調製した発色現像剤組成物をガラスボトルに入れて5、0、-5°Cで各4週間保存した。液状を視覚によって判定し、5°Cの保存でも沈殿を生じたものをx、0°Cの保存で沈殿を生じたものを○、-5°Cで保存しても沈殿を生じないものを◎とし、濁りの生じたものを◎とする5段階評価を行った。その結果も表2に併せて示す。比較例1は濃縮度が1、つまり濃縮していない標準試料である。本発明で規定した範囲に対してカリウム/ナトリウム比が高い方へ超えている比較試料2、3、pHが低い比較試料4、カリウム/ナトリウ

*ウム比が低い比較試料16、炭酸塩濃度が高い比較試料17はいずれも沈殿の析出が見られた。一方、本発明の試料4~15はいずれも少なくとも○のランク以上であり、炭酸塩濃度、カリウム/ナトリウム比及びpHが請求項に規定した範囲内にあると効果があることが判る。また、イソプロピルヒドロキシルアミン(試料10)、トリイソプロパノールアミン(試料9)及び界面活性剤(化合物II-1)の添加効果は顕著であり、p-トルエンスルホン酸(試料8)も有効であった。

【0197】

【表2】

(表2)

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
添														
加														
量														
特														
性														
要														
因														
試														
験														
結														
果														
析														
出														
液														
着														
色														
(Δ490nm)														
ΔDmin B														
容器洗浄性														
備														
考														

【0198】

【表3】

(表2)続き

添 加 量	試料番号	15	16	17
	KOH	0.0	0.0	8.5
	NaOH	9.3	9.3	2.5
	PTS	0	0	0
	炭酸カリウム	24.5	23.5	26.3
	炭酸ナトリウム	1.4	2.5	0
	IPHA	0	0	0
	TEA(80%)	10.9	10.9	10.9
	TIPA(85%)	0	0	0
	界面活性剤	0	0	0
	水を加えて(ml)	280	260	90
	pH	13.1	13.1	13.5
	Na+K(mol)	0.704	0.704	0.704
特 性 要 因	Na(mol)	0.351	0.371	0.154
	炭酸塩濃度(M)	0.732	0.732	2.114
	K/Na	1.01	0.90	3.56
	Na/(Na+K)	49.8%	52.8%	21.9%
試 験 結 果	析出 液着色 ($\Delta 490nm$, $\Delta Dmin$)	○ 0.14 0.001	× 0.16 0.001	× 0.18 0.001
	容器洗浄性	○	×	×
備 考	本発明例	比較例		

(注) 1. 添加量の単位は「g」(IPHAを除く)

2. IPHAはイソプロピルヒドロキシルアミン

TEA はトリエタノールアミン

TIPAはトリイソプロパノールアミン

PTS はp-トルエンスルホン酸ナトリウム

アニオン界面活性剤は化合物II-17を表す。

TEA 及び TIPA の濃度表示の%値は、それ
ぞれ重量%を表す。

【0199】実施例-2 経時保存安定性

経時保存安定性試験は、組成物の経時着色の程度と経時した組成物から調製した現像液を用いて現像処理を行ったときの感光材料試料のステインの程度によって評価を行った。

【0200】(1) 組成物の着色

実施例1の17種類の濃厚現像剤組成物をポリエチレン(HDPE)ボトルに口許まで入れて密栓した。これを40°Cでそれぞれ8週間保存した。加熱経時を行う前後でそれぞれの試料の490nmにおける分光吸収濃度(セル厚み1cm)を測定し、加熱経時を行う前後の分光濃度測定値の差($\Delta 490nm$)を組成物の着色の評価尺度とした。

【0201】(2) 現像処理した感光材料のステイン

上記の感光材料試料Bを未露光のまま使用した。上記(1)組成物の着色試験と同じ17種の組成物試料について40°Cで8週間加熱経時させたものと新たに調製したものとについて、各組成物を希釈して表2の処方量のものが全量1リットルになるように水で希釈して現像補充液を調製した。また、それをさらに水で25%希釈した上、それぞれ臭化カリウムと沃化カリウムを次の実施例4に示した処方値となるように添加して発色現像液を調製した。なお、濃縮していない標準試料である比較試料1は、希釈を行わなかった。発色現像液を現像槽に入れて補充液を添加しながら試料Bを処理し、得られた現像済み試料の青フィルター光濃度(Dmin-b)を測定した。加熱経時した組成物から調製した現像液で処理した感光材料試料と新たに調製した組成物から調製し

た現像液で処理した感光材料試料の青フィルター光濃度(Dmin-b)の差($\Delta Dmin-b$)をステインの評価尺度とした。この結果も表2に示した。各比較試料のステインが増大したのに対して、本発明例の各試料は、いずれも標準試料と大差なく、とくにイソプロピルヒドロキシルアミン(試料10)、トリイソプロパノールアミン(試料9)及び界面活性剤(化合物II-1)のステイン抑止効果は顕著であり、p-トルエンスルホン酸(試料8)は液の着色防止に有効であった。

【0202】実施例-3. 容器洗浄性

上記した各濃縮した現像組成物をそれぞれ図7に示した1300ミリリットルのポリエチレン(HDPE)ボトルに充填して図1~10に示した処理剤簡易装着方式の自動現像機に装着し、補充液を調製した。1つの実施態様として前記した方法に従って各試料のボトルの排出口部分のポリエチレンシートを窄孔ノズルで破り、内容物を排出したのち1回当たり300ミリリットルの洗浄水をボトル内部に噴霧して目視上清浄になるまで噴霧洗浄を繰り返した。洗浄回数が2回のを◎◎、3回のを◎、4回のを○、5回以上のものを×と評価して結果も表2に示した。本発明の濃厚現像剤組成物は、いずれも少ない洗浄水で効果的に洗浄されており、とりわけアニオン界面活性剤の添加効果が顕著であることが示された。

【0203】実施例-4 写真特性

〔感光材料試料の調製〕紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラ

チン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の2通りの試料(試料A及び試料B)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。以下に示す乳剤の平均粒子サイズとは、いわゆるプロジェクションエリア法によって測定された粒子の面積の換算直径の平均値である。

【0204】(塗布液の調整)

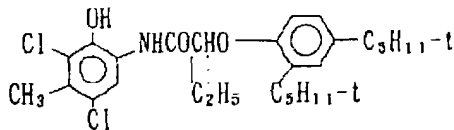
第五層塗布液調製

シアンカプラー(それぞれ下記のアシルアミノフェノールカプラーA又はピロロトリアゾールカプラーBを使用) 300g、色像安定剤(Cpd-1) 250g、色像安定剤(Cpd-9) 10g、色像安定剤(Cpd-10) 10g、色像安定剤(Cpd-12) 20g、紫外線吸収剤(UV-1) 14g、紫外線吸収剤(UV-2) 50g、紫外線吸収剤(UV-3) 40gおよび紫外線吸収剤(UV-4) 60gを、溶媒(Sol-6) 230gおよび酢酸エチル 350mlに溶解し、この液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 200mlを含む10%ゼラチン水溶液 6500gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。

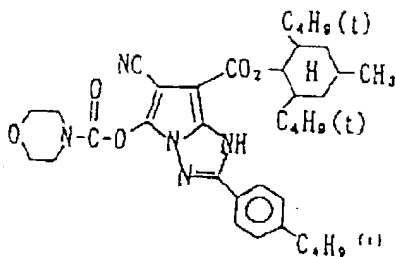
【0205】

【化14】

A:



B:



【0206】一方、塩臭化銀乳剤C(立方体、平均粒子サイズ0.50 μ mの大サイズ乳剤Cと0.41 μ mの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11であり、各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素GおよびHが、銀1モル当り、大サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ6.0 $\times 10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ9.0 $\times 10^{-5}$ モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して最適に行われた。前記乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cとを混合溶解し、後記組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

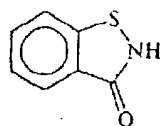
【0207】第一層～第四層および第六層～第七層用の塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3およびAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²および10.0mg/m²となるように添加した。

【0208】

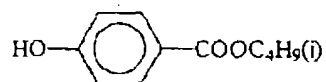
【化15】

73

(A b - 1) 防腐剤

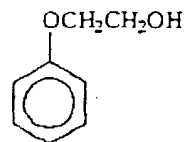


(A b - 2) 防腐剤

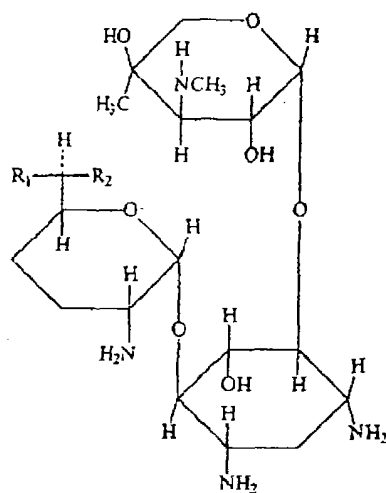


74

(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

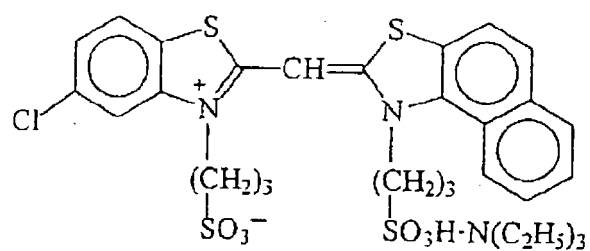
a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物

【0209】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の
分光増感色素をそれぞれ用いた。
青感性乳剤層

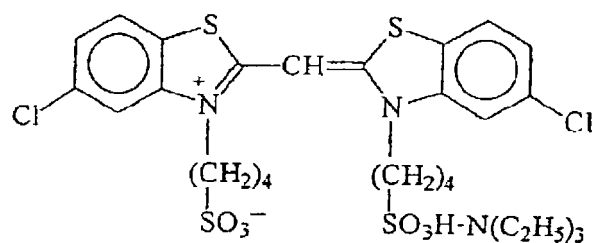
【0210】

【化16】

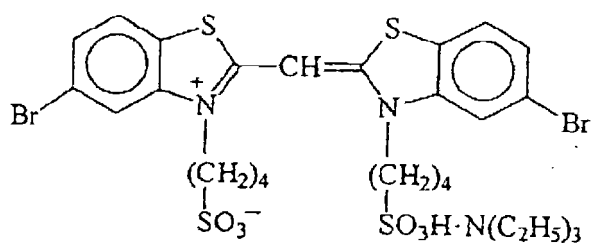
(増感色素 A)



(増感色素 B)



(増感色素 C)



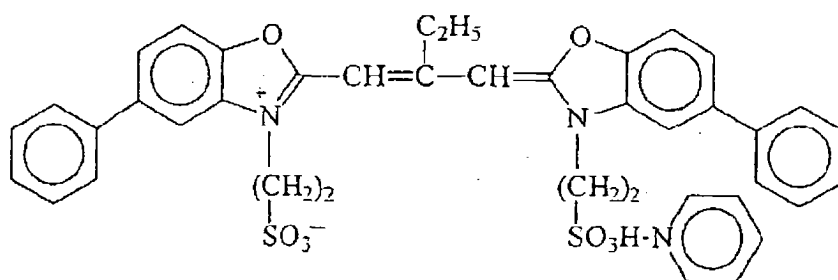
【0211】 (増感色素 A、B および C をハロゲン化銀
1 モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 1.4×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 1.7×10^{-4} モル添加した。)

緑感性乳剤層

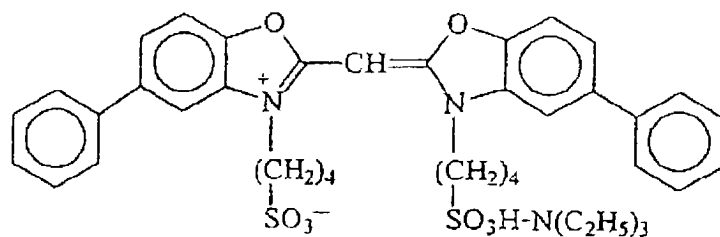
【0212】

【化17】

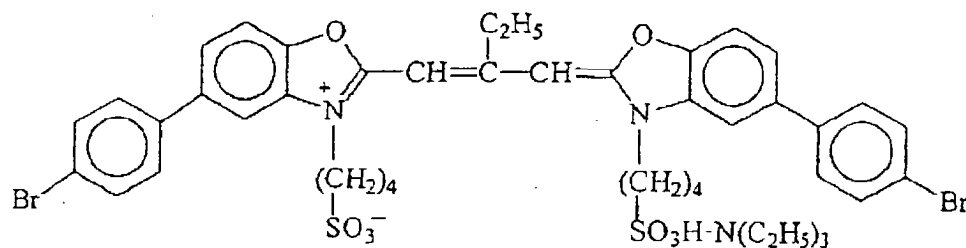
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



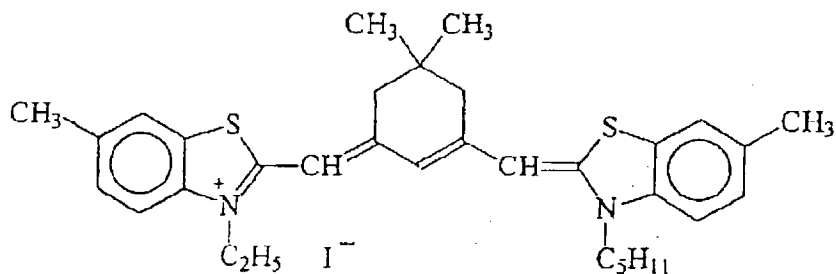
【0213】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

たり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)赤感性乳剤層

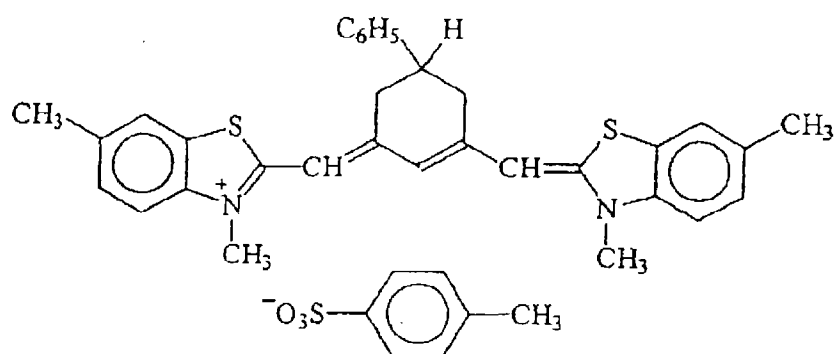
40 【0214】

【化18】

(増感色素 G)



(増感色素 H)



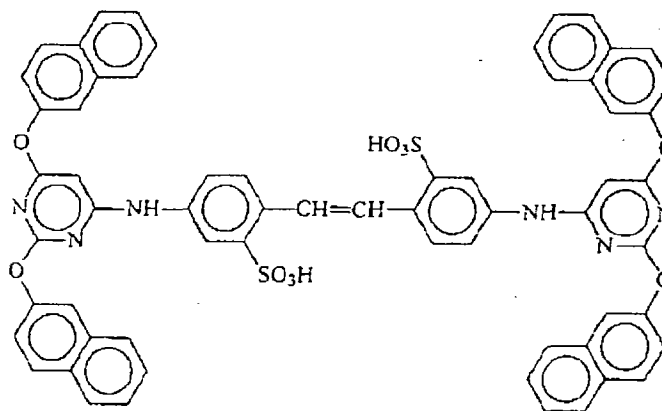
【0215】(増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1
モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 6.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 9.0×10^{-5} モル添加した。)

(化合物I)

*さらに、下記の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀
1モル当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。

【0216】

*30 【化19】



【0217】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層および
赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニ
ル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲ
ン化銀1モル当り 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3}
モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二
層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2
 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、

0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性
乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6
-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、そ
れぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2
 $\times 10^{-4}$ モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリ
ル酸とアクリル酸ブチルの共重合体(重量比1:1、平
均分子量200000~400000)を 0.05 g/

81

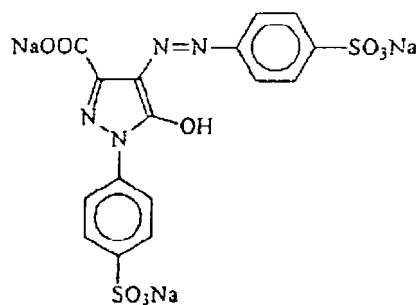
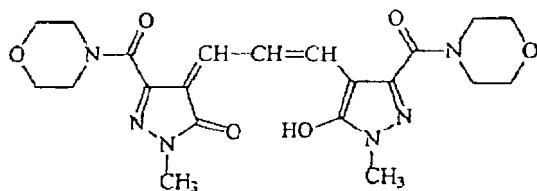
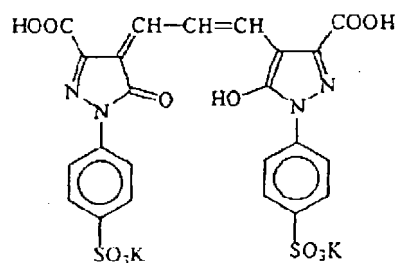
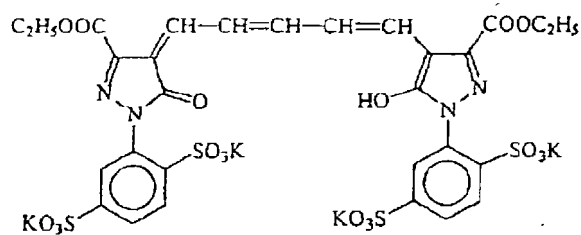
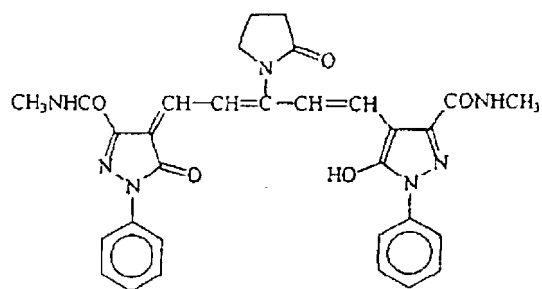
82

m 2 を添加した。また、第二層、第四層および第六層に
カテコールー 3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれ
ぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となる
ように添加した。また、イラジエーション防止のため *

*に、乳剤層に以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を
添加した。

【0218】

【化20】

(10 mg/m²)(20 mg/m²)(5 mg/m²)(20 mg/m²)(20 mg/m²)

【0219】（層構成）以下に、各層の構成を示す。数
字は塗布量（ g/m^2 ）を表す。ハロゲン化銀乳剤は、
銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

50 [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂)

含有率 16 重量%、ZnO；含有率 4 重量%）と蛍光増白剤（4, 4'-ビス（ベンゾオキサゾリル）スチルベンと 4, 4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）ス*

*チルベンの 8/2（重量比）混合物：含有率 0.05 重量%、青味染料（群青）を含む]

【0220】

第一層（青感性乳剤層）

塩化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ 0.72 μm の大サイズ乳剤 A と 0.60 μm の小サイズ乳剤 A との 3:7 混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.08 と 0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀 0.3 モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）

	0.26
ゼラチン	1.35
イエローカプラー（ExY）	0.62
色像安定剤（Cpd-1）	0.08
色像安定剤（Cpd-2）	0.04
色像安定剤（Cpd-3）	0.08
溶媒（Solv-1）	0.23

【0221】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.99
混色防止剤（Cpd-4）	0.09
色像安定剤（Cpd-5）	0.018
色像安定剤（Cpd-6）	0.13
色像安定剤（Cpd-7）	0.01
溶媒（Solv-1）	0.06
溶媒（Solv-2）	0.22

【0222】

第三層（緑感性乳剤層）

塩化銀乳剤 B（立方体、平均粒子サイズ 0.45 μm の大サイズ乳剤 B と 0.35 μm の小サイズ乳剤 B との 1:3 混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.10 と 0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀 0.4 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）

	0.14
ゼラチン	1.36
マゼンタカプラー（ExM）	0.15
紫外線吸収剤（UV-1）	0.05
紫外線吸収剤（UV-2）	0.03
紫外線吸収剤（UV-3）	0.02
紫外線吸収剤（UV-4）	0.04
色像安定剤（Cpd-2）	0.02
色像安定剤（Cpd-4）	0.002
色像安定剤（Cpd-6）	0.09
色像安定剤（Cpd-8）	0.02
色像安定剤（Cpd-9）	0.03
色像安定剤（Cpd-10）	0.01
色像安定剤（Cpd-11）	0.0001
溶媒（Solv-3）	0.11
溶媒（Solv-4）	0.22
溶媒（Solv-5）	0.20

【0223】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0.71
------	------

85

混色防止剤 (C p d-4)
 色像安定剤 (C p d-5)
 色像安定剤 (C p d-6)
 色像安定剤 (C p d-7)
 溶媒 (S o l v-1)
 溶媒 (S o l v-2)

86

0.06
 0.013
 0.10
 0.007
 0.04
 0.16

【0224】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0.50 μ mの大サイズ乳剤Cと0.41 μ mの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

ゼラチン
 シアンカプラー (A又はB)
 紫外線吸収剤 (UV-1)
 紫外線吸収剤 (UV-2)
 紫外線吸収剤 (UV-3)
 紫外線吸収剤 (UV-4)
 色像安定剤 (C p d-1)
 色像安定剤 (C p d-9)
 色像安定剤 (C p d-10)
 色像安定剤 (C p d-12)
 溶媒 (S o l v-6)

0.20
 1.11
 0.30
 0.14
 0.05
 0.04
 0.06
 0.25
 0.01
 0.01
 0.02
 0.23

【0225】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン
 紫外線吸収剤 (UV-1)
 紫外線吸収剤 (UV-2)
 紫外線吸収剤 (UV-3)
 紫外線吸収剤 (UV-4)
 紫外線吸収剤 (UV-5)
 溶媒 (S o l v-7)

0.66
 0.19
 0.06
 0.06
 0.05
 0.09
 0.25

【0226】

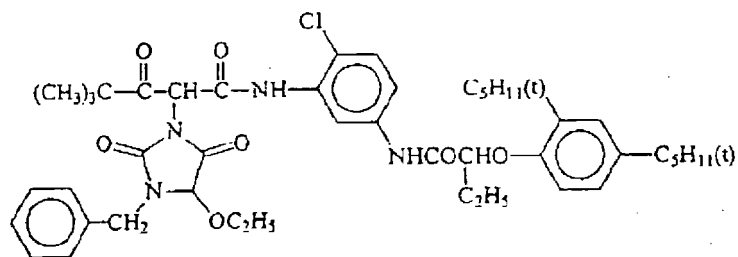
第七層 (保護層)

ゼラチン
 ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)
 流動パラフィン
 界面活性剤 (C p d-13)

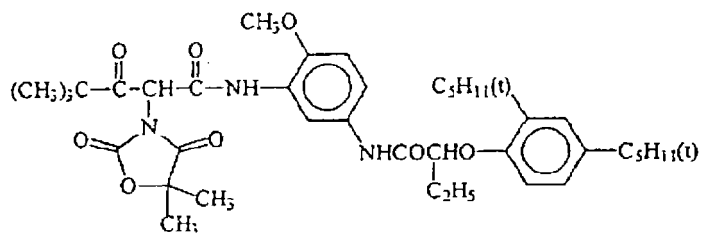
1.00
 0.04
 0.02
 0.01

【0227】

(E x Y) イエローカプラー

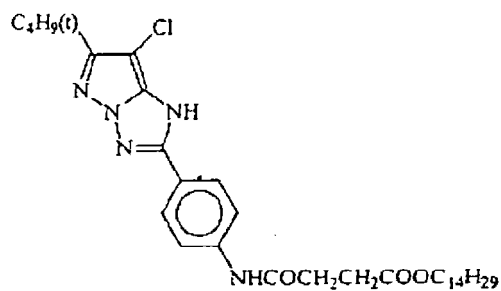


と

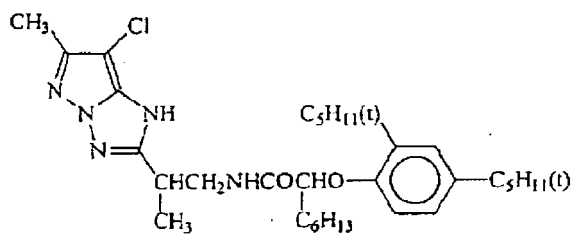


の 60 : 40 混合物
(モル比)

(E x M) マゼンタカプラー

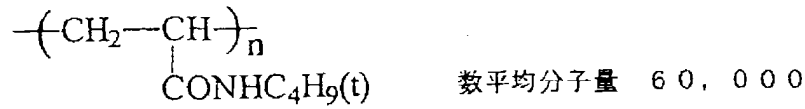


と

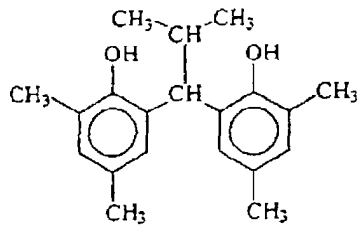


の 60 : 40 混合物
(モル比)

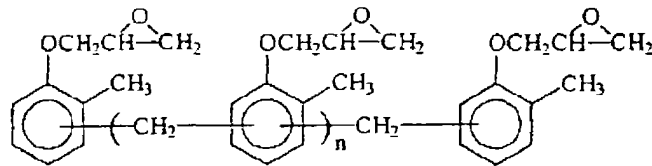
(C p d - 1) 色像安定剤



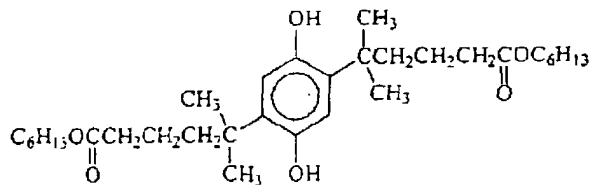
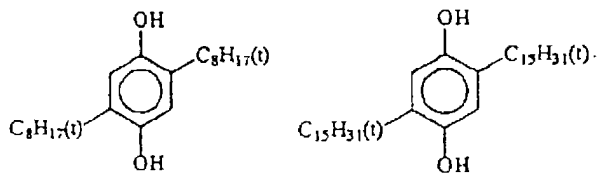
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤

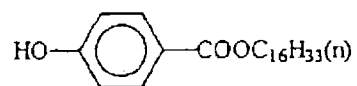
 $n = 7 \sim 8$ (平均値)

(C p d - 4) 混色防止剤

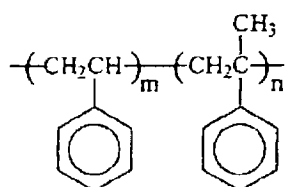


の 1 : 1 : 1 混合物
(モル比)

(C p d - 5) 混色防止助剤



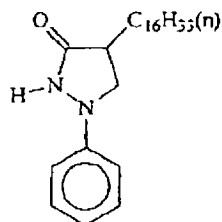
(C p d - 6) 安定剤



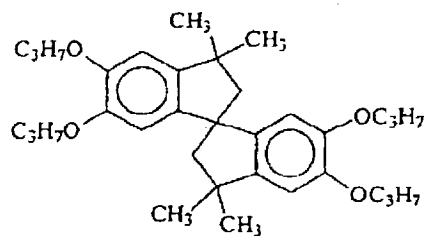
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$

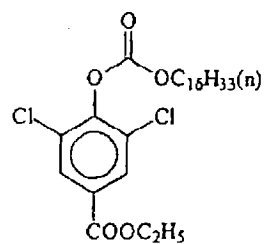
(C p d - 7) 混色防止剤



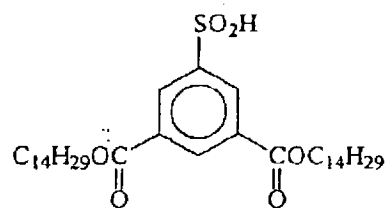
(C p d - 8) 色像安定剤



(C p d - 9) 色像安定剤



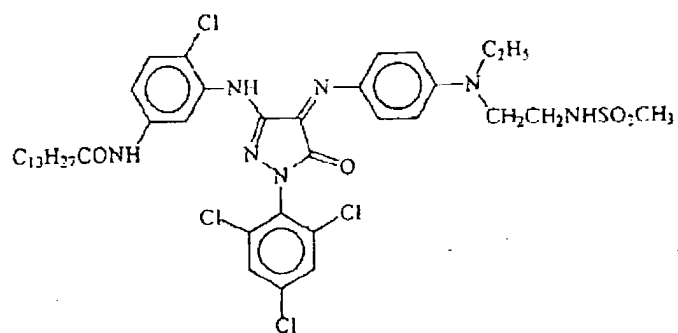
(C p d - 10) 色像安定剤



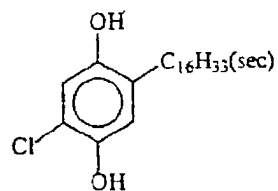
【0230】

【化24】

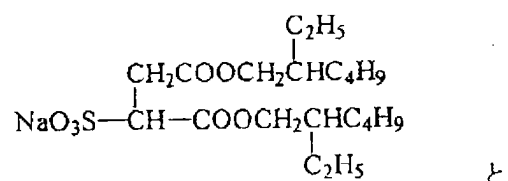
(C p d - 1 1)



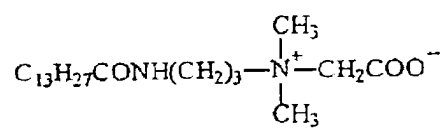
(C p d - 1 2) 色像安定剤



(C p d - 1 3) 界面活性剤



と

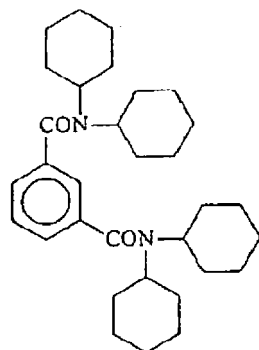


の 7 : 3 混合物

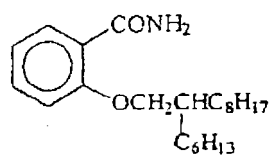
(モル比)

95

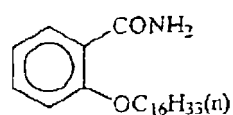
(C p d - 1 4)



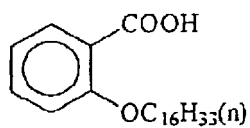
(C p d - 1 5)



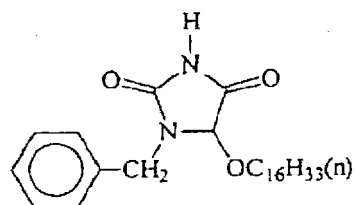
と

の 1 : 1 混合物
(モル比)

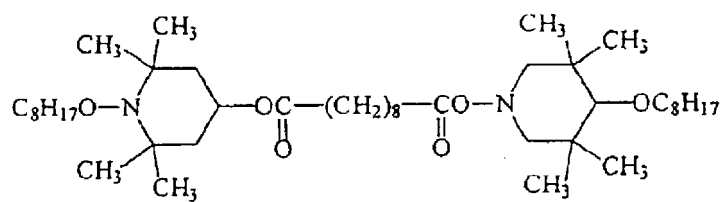
(C p d - 1 6)



(C p d - 1 7)



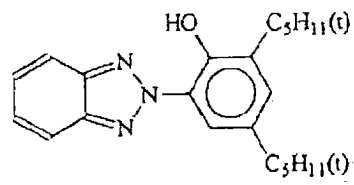
(C p d - 1 8)



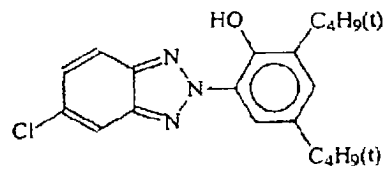
【 0 2 3 2 】

【 化 2 6 】

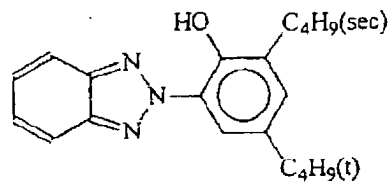
(UV-1) 紫外線吸収剤



(UV-3) 紫外線吸収剤

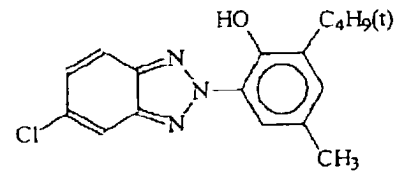


(UV-5) 紫外線吸収剤

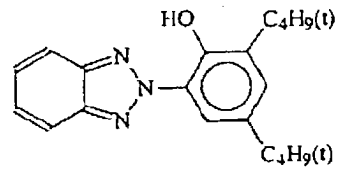


【0233】

(UV-2) 紫外線吸収剤

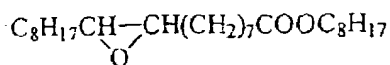


(UV-4) 紫外線吸収剤

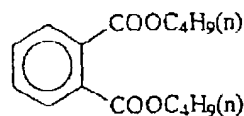


【化27】

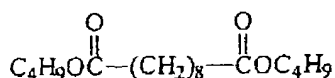
(Solv-1)



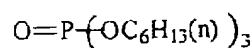
(Solv-2)



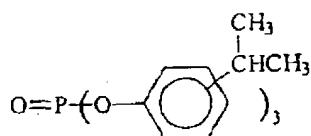
(Solv-3)



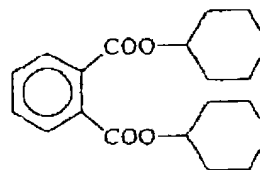
(Solv-4)



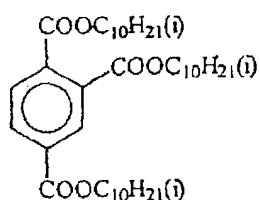
(Solv-5)



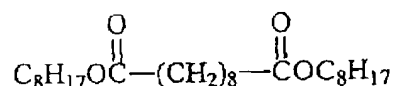
(Solv-6)



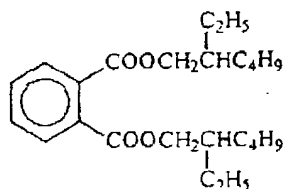
(Solv-7)



(Solv-8)



(Solv-9)



【0234】〔現像処理〕

(現像処理用ランニング液の調整) 上記の感光材料試料 A 及び B を 127mm 巾のロール状に加工し、富士写真フイルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1258AR を用いて像露光を行い、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の 2 倍の補充量となるまで、試料 A 及び B を等量用いて連続処理 (ランニングテストテスト) を行った。

【0235】

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリットル
リンス (1)	38.0℃	20秒	—
リンス (2)	38.0℃	20秒	—
リンス (3) **	38.0℃	20秒	—
50 リンス (4) **	38.0℃	20秒	121ミリットル

101

102

乾燥 80 °C 30秒

(注)

* 感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製リンスクリーニングシステム

RC50Dをリンス(3)に装着し、リンス(3)から

リンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール

(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス*

* (4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300リットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは(1)から(4)への4タンク向流方式とした。

【0236】比較用の標準処理の処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シコソ KF351A、信越化学工業製)	0.1g	0.1g
トリエタノールアミン	11.6g	11.6g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸 ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.04g	0.01g
蛍光増白剤(WHITEX-4 (住友化学社製))	0.5g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4'-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	15.7g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25°C/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

【0237】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル)	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
m-カルボキシメチルベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25°C/酢酸およびアンモニアにて調整)	6.5	6.5

【0238】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水(導電度5μs/cm以下)	1000ミリリットル	1000ミリリットル

【0239】本発明のランニングテスト処理には、次の処方を選択した。すなわち、上記各評価試験における17種類の試料の中で各評価特性とも優れた結果を示した試料10と漂白定着液の補充剤A及びBを調製し、それぞれを1300ミリリットルのポリエチレンボトルに充填して前記発明の一つの実施態様として説明した自動現像機に装着した。感光材料としては感光材料A、Bを使用した。また、発色現像剤組成物試料10、漂白定着液の補充剤A及びBを自動現像機に装着して洗浄水などによる希釈によって補充液処方を調製した。漂白定着液の補充剤A及びBは、1.5倍希釈したものを補充液として補充槽に入れた。また、発色現像液（現像液10）は、その補充液をさらに水で希釈し、臭化カリウムと沃化カリウムを上記比較用の処方値と同濃度になるように加えて現像液を調製し、これを現像槽に満たした。 —*

〔漂白定着液〕

補充剤A（漂白液成分）

水	600ミリリットル
硝酸（67%）	66.0g
イミダゾール	58.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.7g
エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム	184.0g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	33.0g
水を加えて	670ミリリットル
pH（25℃/酢酸およびアンモニアにて調整）	5.7

補充剤B（定着液成分）

水	600ミリリットル
チオ硫酸アンモニウム（750g/リットル）	430ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸	4.0g
亜硫酸アンモニウム・1水塩	62.0g
重亜硫酸アンモニウム	81.0g
水を加えて	670ミリリットル
pH（25℃/酢酸およびアンモニアにて調整）	5.7

【0241】試料A、Bとも本発明の現像剤組成物を用いて処理した結果は、上記の標準処理条件で処理した場合と実質的に同じ写真性を示し、処理品質と処理安定性の上でも良好であることが判った。また、3色分解フィルター露光したシアン発色部分の赤フィルター光濃度が1.0の部分の青フィルター光濃度を測定して混色度を求めたところ、ランニング処理試験を通して試料A、Bがそれぞれ0.3及び0.2であり、ピロロトリアゾールカプラーを用いた試料Bが優れた色相を有していることが示された。一方、標準処理の場合は、ランニング処理試験の当初は、試料A、Bがそれぞれ0.3及び0.2であったが、ランニング後期は、試料A、Bがそれぞれ0.3及び0.3となり、ランニング後期はピロロトリアゾールカプラーを用いた試料Bの優位性は認められなかった。

【0242】

*方、漂白定着槽には、上記比較例の漂白定着液をそのまま使用して補充には上で説明したボトル詰めの濃縮処理剤から希釈して調製したものをを使用した。現像補充液を感光材料1m²当たり45ミリリットルの割合で現像槽に、漂白定着補充液をA、B各17.5ミリリットルの割合で漂白定着槽にそれぞれ補充を行いながら、感光材料試料A、Bのセンチメートル用光楔露光試料片を現像処理して写真性を試験期間を通じて継続的に試験した。その際、感光材料試料A、Bにそれぞれ標準C光源と中性色連続光楔（濃度勾配0.2ΔD/cm、濃度域0.02～2.4）を通してセンチメートル露光を行った。以下の現像処理には、この露光試料を使用して写真特性（感度、階調及びかぶり）を求めた。

【0240】

【発明の効果】請求項1に記載の特定のpH、炭酸塩濃度、陽イオン比の範囲内にある発色現像組成物は、現像主薬の析出がなく、また組成物や容器の経時着色もない。したがって現像処理される感光材料を汚染することもない。また、この組成物にアルカノールアミン類、アニオン界面活性剤、ベンゼンスルホン酸類の一つあるいは組み合わせで添加するとさらに効果が大きくなる。したがって現像剤組成物の減容が可能であり、自動現像機システムに組み込むこともできる。また、従来発色現像剤組成物用には使用できなかったポリエチレン性容器を使用することが可能となる。さらに、本発明の現像剤組成物は、ピラゾロトリアゾールカプラーを含有する写真感光材料に対して特に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤組成物を用いる現像処理方法の一実施例が採用されたプリンタプロセッサを示す概略構

成図である。

【図 2】本発明の現像剤組成物を用いる現像処理方法の一実施例が採用されたプリンタプロセッサを示す斜視である。

【図 3】装填部近傍の側面図である。

【図 4】装填部近傍の平面図である。

【図 5】装填部近傍の正面図である。

【図 6】補充部の現像補充液システムの構成図である。

【図 7】本発明の一実施形態に係わる現像剤組成物用容器の分解斜視図である。

【図 8】本発明の一実施形態に係わる現像剤組成物用容器と穿孔ノズルの初期状態を示す断面図である。

【図 9】本発明の一実施形態に係わる現像剤組成物用容器のシール部材を穿孔ノズルが完全に貫通した状態を示す図 3 に対応した断面図である。

【図 10】本発明の一実施の形態に係わる現像剤組成物用容器を適用したプリンタプロセッサの補充タンク及びその周辺の概略を示す図である。

【符号の説明】

7 3 感光材料処理量検出手段

1 2 2 表示装置（警報手段）

3 0 0 充填部

3 4 7 P 1 R 補充槽

3 4 9 P 2 R A 補充槽

3 5 1 P 2 R B 補充槽

3 6 0 下限レベルセンサ（F S 7 4 5）（補充液量検出手段）

3 7 0 P 1 R 補充ポンプ（P U 7 4 1）（補充手段）

3 8 4 下限レベルセンサ（F S 7 4 6）（補充液量検出手段）

3 9 2 P 2 R A 補充ポンプ（P U 7 4 2）（補充手段）

10 4 0 6 下限レベルセンサ（F S 7 4 7）（補充液量検出手段）

4 1 4 P 2 R B 補充ポンプ（P U 7 4 3）（補充手段）

4 6 0 制御手段

1 3 0 0 ボトル（写真処理剤用容器）

1 3 0 2 容器本体

1 3 0 4 雄ネジ（ネジ部）

1 3 0 8 アルミニウムシート（シート部材）

1 3 1 0 キャップ（固定部材）

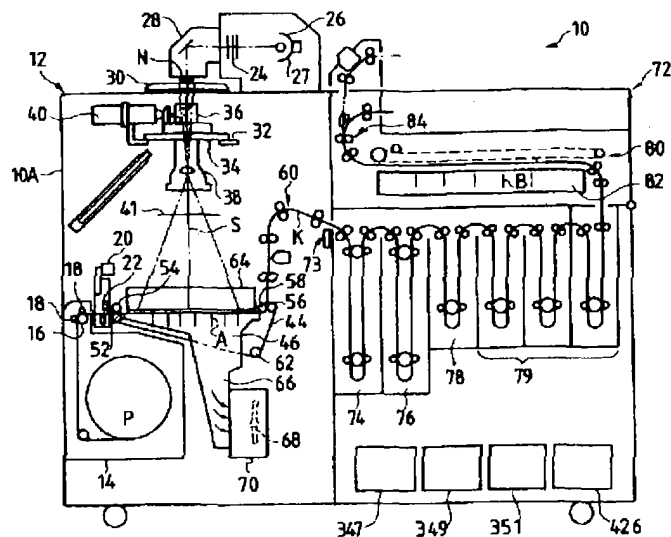
20 1 3 1 2 底部

1 3 1 4 開口部

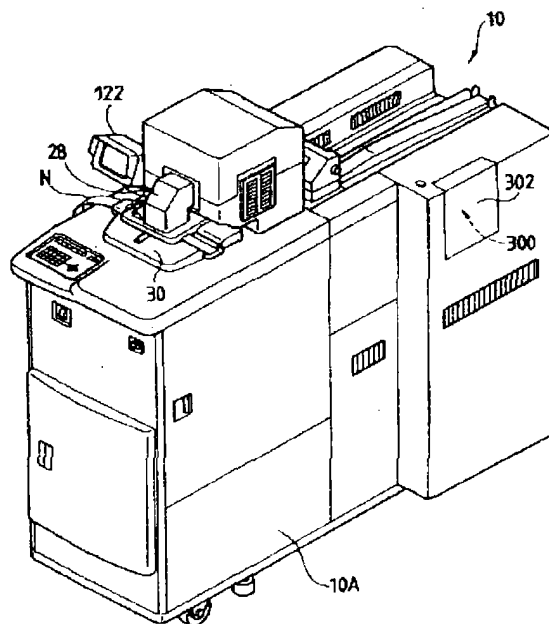
N 現像済みカラーネガフィルム

P カラーペーパー

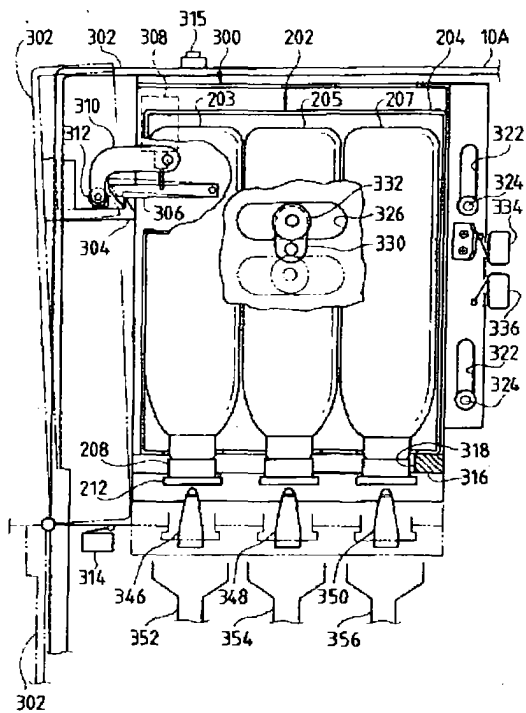
【図 1】



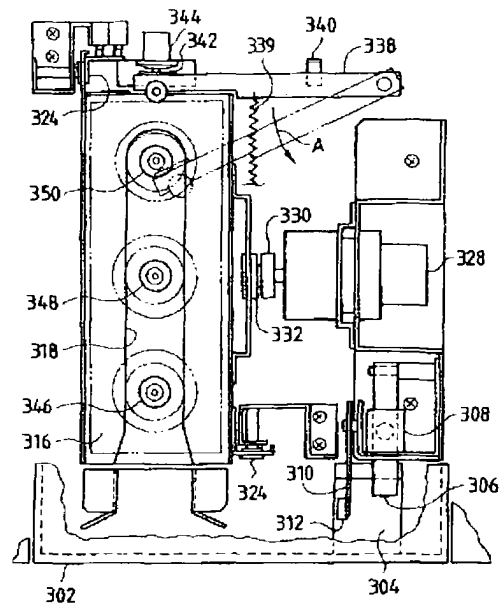
【図 2】



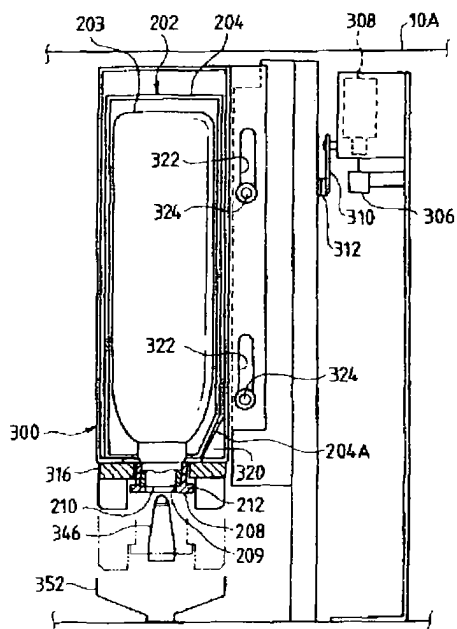
【図 3】



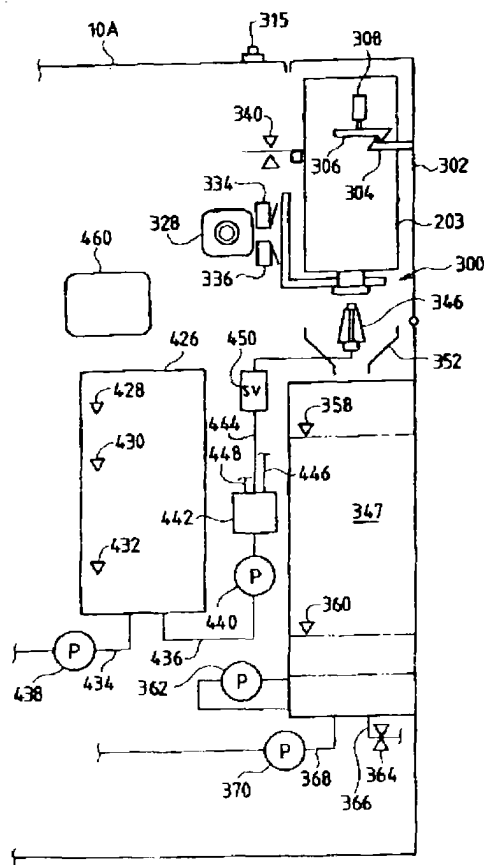
【図 4】



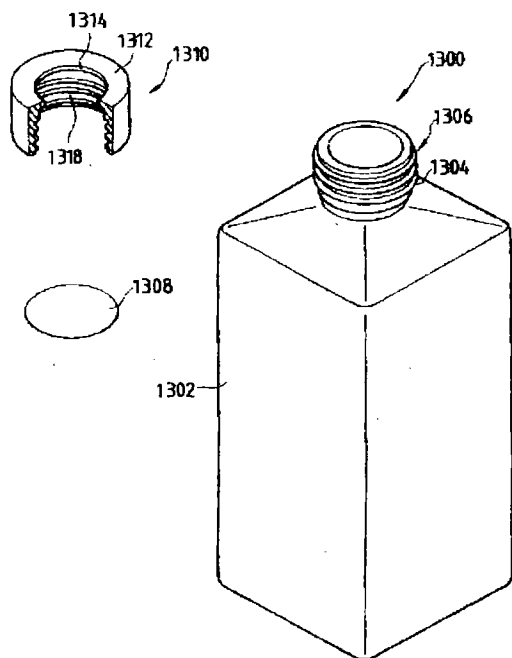
【図 5】



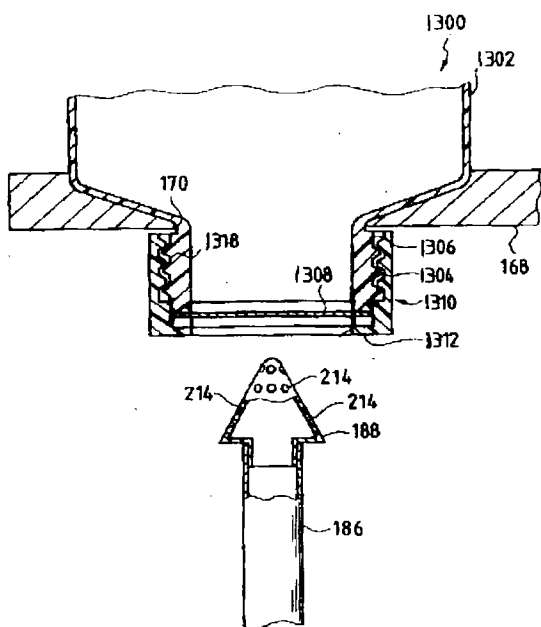
【図 6】



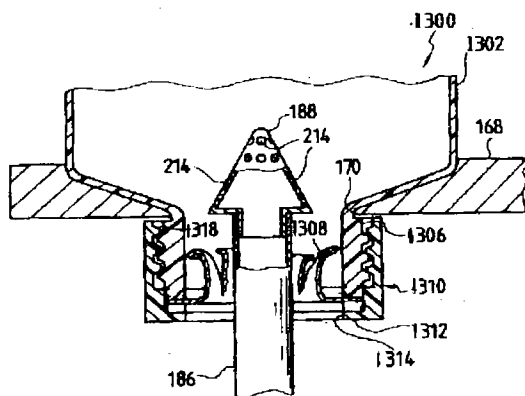
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

